平成２３年度修士学位論文

Si 基板上金属薄膜の光学定数と Si 発光素子作製への応用

指導教員　　安達　定雄　教授

群馬大学大学院工学研究科

電気電子工学専攻

窪田　直輝

目次

第１章　序論 ……1

1-1. はじめに ……1

1-2. 本研究の目的……2

【参考文献】……3

第２章　作製原理……4

2-1. 真空蒸着装置……4

【参考文献】……5

第３章　測定原理……6

3-1. 分光エリプソメトリー（SE）測定……6

3-1-1. はじめに……6

3-1-1. SE の基本原理……6

3-1-1. SE の測定原理……8

3-2. Bruggeman 有効媒質近似(Effective Medium Approximation : EMA)……10

3-2-1. はじめに……10

3-2-2. 有効媒質理論……10

3-2-3. 線形回帰計算(Linear Regression Analysis : LRA)……11

3-3. 原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy : AFM)……12

3-3-1. はじめに……12

3-3-2. AFM の原理……12

3-4. X 線回折(X–Ray Diffraction : XRD)……13

3-5. X 線光電子分光法(X–ray Photoelectron Spectroscopy : XPS)……14

3-5-1. はじめに……14

3-5-2. XPS の原理……14

3-6. フォトルミネッセンス(PL : Photoluminescence)測定……16

3-6-1.　はじめに……16

3-6-2.　PL の原理……16

3-7. 電子線マイクロアナライザ(EPMA)測定……19

3-7-1.　はじめに……19

3-7-2.　EPMA の原理……19

3-8. 走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)観察……21

3-8-1.　はじめに……21

3-8-2.　SEM の原理……22
【参考文献】……23

第４章　Zn の光学特性評価……24
4-1. 基板洗浄……24
4-2. 実験手順……24
4-3. Cu-Zn について……26
4-4. EPMA 測定結果……27
4-5. SE 測定結果及び AFM 観測結果……29
4-6. フルネルの式を用いた多膜層の解析……32
4-7. EMA 解析結果……33
4-8. バルク Zn の複素誘電関数スペクトル……34
4-9. *n(E), k(E), α(E)*スペクトル……35
【参考文献】……37

第５章　Bi の光学特性評価……38
5-1. 基板洗浄及び粒状 Bi の酸化膜除去……38
5-2. 実験手順……38
5-3. SE 測定結果及び AFM 観測結果……40
5-4. フルネルの式を用いた多膜層の解析……43
5-5. EMA 解析結果……44
5-6. バルク Bi の複素誘電関数スペクトル……45
5-7. *n(E), k(E), α(E)*スペクトル……46
5-8. ステインエッチング法及びゼロバイアスフォトエッチング法……48
5-9. PL 測定結果……50
5-10. 光学顕微鏡観測結果……51
【参考文献】……53

第６章　結論……54
6-1. Zn の光学特性評価……54
6-2. Bi の光学特性評価……54

第７章　付録……56
7-1. 真空度時間変化……56

7-2. XPS 測定結果……58
7-3. XRD 測定結果……59
7-4. 膜厚の違いによる AFM 観測結果……...60
7-5. SEM 観測結果……61
【参考文献】……..62

謝辞……63

第１章　序論

1-1. はじめに

近年、半導体 LSI は微細化の一途をたどっている。その主体となっているものが Si である。Si は原子番号 14 の元素で、電気的・化学的に安定度が高く採掘量も豊富な材料である。この Si を用いた LSI は、微細化技術の進歩に伴い目覚ましい発展をしてきた。

しかし、昨今、Si 以外にも種々の元素が着目され、多くの研究が行われてきている。その例として、本研究でも取り上げた Zn や Bi といった元素がある。

また、電極はこれまで Au や Al といった金属薄膜が一般に利用されてきたが、LED や液晶ディスプレイの普及に伴い、可視領域に高い透過率をもつ透明電極の需要も高まっている。このような透明電極は現在 ITO(Indium-Tin-Oxide)が一般に用いられているが、他にも ZnO や SnO_2 などの様々な金属酸化物が、実用化に向け研究されている [1- 4]。またこれら金属酸化膜の知見を得るためには、金属についての知識も重要であり多くの研究がなされている。

このような LSI の微細化や新規デバイスへの応用を考えるためには、材料固有の性質を表す、光学定数を正確に知ることは極めて重要であると言える。本研究では幅広いエネルギー範囲での材料の光学定数を知るための方法として、分光エリプソメトリー(Spectroscopic Ellipsometry : SE)を用い測定を行った [5]。

光学的評価は基本的に非破壊の評価法であり、光の反射及び吸収測定、ラマン分光、フォトルミネッセンス(Photoluminescence : PL)、光伝導など様々な方法が用いられてきた。エリプソメトリー(楕円偏光解析)法も古くから知られた光学的評価方法で、物体の光学定数や表面物性、膜厚などの知見を得る手段として使用されてきた。しかし、これまでは測定後のデータの解析法が複雑で多量の計算が必要であったことなどからその使用はあまり普及してこなかった。

近年、コンピュータの使用により、解析が容易且つ装置の自動化の実現が可能になったことから、エリプソメトリーの有効性が再確認された。また、従来のような膜厚測定などの限定された使用用途から、新材料を含む対象材料の光学定数の決定、その波長依存性測定、さらには単層膜の表面や多層膜の構造解析が可能になるなど、使用範囲の拡大に伴いその有効性が一層認識されるにいたっている。このような理由から、SE の使用による材料物性の測定及び解析が行われはじめている。

1-2　本研究の目的

前節に述べたように、半導体をはじめとする様々な材料のデバイス応用を考えた場合、材料固有の光学定数及びそれら光学定数を理論的に解析すること、また、様々な光学特性を知っておくことは非常に重要であると言える。本研究では Zn と Bi の２つの元素に着目し、研究を行った。

Zn は人々の生活にとって身近な金属の１つである。亜鉛めっき鋼板として鋼材の防食に用いられている。特に、薄い鉄板に亜鉛めっきを施したものはトタンと呼ばれ、屋根材等に使われている。特性電極としての亜鉛めっきの他、乾電池の陰極板等に利用されている。また、ZnO（酸化亜鉛）となると、液晶ディスプレイや薄膜系太陽電池等幅広い分野で活躍している。しかし、Zn 薄膜の作製法及び作製例や、信頼のできる光学定数及びその解析法は過去にあまり存在しないのが現状である。

Bi は化合物が医薬品（整腸剤）の材料として働いたり、融点が比較的低いことから、他の金属と合金となることでその金属単体の時よりも低い融点で溶けさすことができる低融点合金等として働いたり、様々な分野で活躍してきた。しかし、現在、その半金属という性質が注目され、今後は単体として半導体デバイス分野での活躍が期待され、日本以外にも多くの国で今後研究が盛んに行われていく傾向にある [6)]。しかし、Zn 同様、信頼のできる光学定数及びその解析法は過去にあまり存在しない。また、発光デバイス分野等では研究例がほとんど出ておらず、未知の可能性を持っている元素であると考えられる。

以上のことから本研究では以下のことを目的とした。

１．真空蒸着法により、Si 基板上に Zn 単体の薄膜を作製すること。また作製した薄膜を分光エリプソメトリー（SE）測定し、得られた複素誘電関数スペクトルを有効媒質近似（EMA）を用いて解析し、バルクの Zn の複素誘電関数スペクトルを決定し、光学定数を算出すること。

２．真空蒸着法により、Si 基板上に Bi 薄膜を作製する。SE 測定し、EMA を用いて解析し、バルクの Bi の複素誘電関数スペクトルを決定し、光学定数を算出すること。また作製した薄膜に対してフッ酸（HF)、過酸化水素水（H_2O_2）溶液を用いてエッチングし発光確認をすることで、発光素子への応用を考えること。

【参考文献】

1) H. S. Jang, D. H. Choi, Y. S. Kum, J. H. Lee, and D. Kim, Opt. Commun. **278**, 99 (2007).

2) J. G. Lu, T. Kawaharamura, H. Nishinaka, Y. Kamada, T. Ohshima, and S. Fujita, J. Crystal Growth **299**, 1 (2007).

3) X. Zhi, G. Zhao, T. Zhu, and Y. Li, Surf. Interface Anal. **40**, 67 (2008).

4) D. Ganz, G. Gasparro, and M. A. Aegerter, J. Sol-Gel Sci. Technol. **13**, 961 (1998).

5) 藤原裕之 ： 分光エリプソトリー ： 丸善 2003.

6) J. Phys. Soc. Jpn. 77, No. 1 (2008) 014701

第２章　作製原理

ここでは、第４章の Zn 薄膜及び、第５章の Bi 薄膜の作製で用いた真空蒸着装置について説明する。

2-１．真空蒸着装置

蒸着とは金属や酸化物などを蒸発させて、素材の表面に付着させる表面処理あるいは薄膜を形成する方法の一種である。蒸着は大きく分けて、物理蒸着(物理的気相成長 ： PVD)と化学蒸着(化学的気相成長 : CVD)に分けることができる。

真空蒸着法は PVD の１つである。その中でも真空蒸着法は抵抗加熱法・電子ビーム蒸着法・フラッシュ蒸着法・レーザ蒸着法などがある。

今回研究に用いた抵抗加熱法は装置が簡単で安価であるため、現在最も普通に行われている方法である。原理は簡単で、真空中で薄膜にする物質を加熱して蒸発させ、その蒸気を適当な基板に付着させるだけのものである。蒸気の過程が熱交換過程であるという点が、スパッタリング法と異なる点である。このようにして作製された薄膜を真空蒸着薄膜と呼ぶ。

真空蒸着法の利点として、装置全体の構造が比較的簡単であり、また非常に多くの物質が容易に適用できるなどが挙げられる。また、大気圧の様に蒸着材料以外の気体分子が沢山ある状態では気体分子に邪魔をされて蒸発した蒸着材料は、基板に安定して到達することができないが、真空状態では気体分子に影響されずに安定して薄膜を形成することができることや、真空状態つまり減圧された状態では金属を蒸発させる際、大気圧よりも低い温度で金属を蒸発させることができる等の利点も挙げられる [1)]。

一方欠点としては、作製した薄膜と基板の面との間の接着が弱いことが多いことや、物質を蒸発させるためのヒーターの材料が多かれ少なかれ一緒に蒸発し、薄膜中不純物として混入することなどが挙げられる。Fig. 2.1 に真空槽の系を示す。

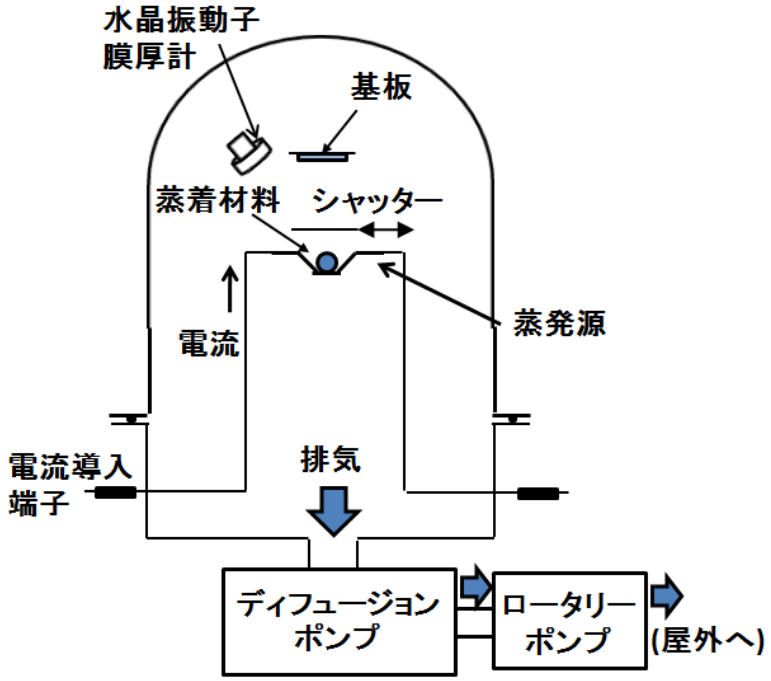


Fig.2.1 真空槽の系

【参考文献】

1) キャノンオプトロン株式会社 Company profile

第３章　測定原理

ここでは今回本研究で行った測定原理について説明する。

第４章の Zn 薄膜の光学特性評価では、分光エリプソメトリー（SE)測定、X 線光電子分光法（XPS)測定、電子線マイクロアナライザ（EPMA）測定、原子間力顕微鏡（AFM)観測を行った。

また、第５章の Bi 薄膜の光学特性評価では、SE 測定、AFM 観測の他に、フォトルミネッセンス（PL)測定、走査型電子顕微鏡（SEM)観測を行った。

これらの測定についての原理を以下に示す。

3-１．分光エリプソメトリー（Spectroscopic Ellipsometry : SE）測定 [1)]

3-1-1.　はじめに

分光エリプソメトリー(Spectroscopic Ellipsometry : SE)測定技術は飛躍的な発達を遂げ、同時にコンピュータの発達により測定の自動化が進んだ。SE では、光を測定プローブとして用いるため、薄膜成長などのプロセス診断を実時間観測から行うことが可能である。近年では、複雑なデバイスの構造制御を実時間で行う“フィードバック制御”が SE 測定で行われている。その結果、SE 測定は、簡便な高精度測定法としての地位を確立し、現在では半導体から有機薄膜の評価まで幅広く利用されている。

そこで、3–1–2 では、SE の基本原理について述べる。次に、3–1–3 において、今回我々が研究に使用した SE の測定装置及び、その測定原理について述べる。

3-1-2.　SE の基本原理

エリプソメータでは、固体表面に光を入射し、その反射光の振幅比 tanΨ、位相差 Δ を測定して試料の複素誘電関数 $\varepsilon(E)=\varepsilon_1(E)+i\varepsilon_2(E)$を算出する。以下にその測定原理を述べる。
一般に光が屈折率の異なる媒質 1 から媒質 2 に向かって入射すると、その境界面で反射や屈折が起こる。これは Snell の法則に従い、その反射光や屈折光は、反射率や屈折率に相当する減衰や位相の変化を受けるからである。図に示すように、入射角・屈折角をそれぞれ φ_1、φ_2 とし、媒質 1 及び媒質 2 の複素屈折率を n_1、n_2 とすると、反射光・屈折光の振幅や位相の変化は次の式で表すことができる。

$$n_1 \sin\phi_1 = n_2 \sin\phi_2 \quad \text{(Snell の法則)} \tag{3–1}$$

$$r_{12}^{p} = \frac{E_{1p}}{E_p} = \frac{n_2 \cos\varphi_1 - n_1 \cos\varphi_2}{n_2 \cos\varphi_1 + n_1 \cos\varphi_2} \tag{3–2}$$

$$r_{12}^{s} = \frac{E_{1s}}{E_s} = \frac{n_1 \cos\varphi_1 - n_2 \cos\varphi_2}{n_1 \cos\varphi_1 + n_2 \cos\varphi_2} \tag{3–3}$$

$$t_{12}^{p} = \frac{E_{2p}}{E_p} = \frac{2n_1 \cos\varphi_1}{n_2 \cos\varphi_1 + n_1 \cos\varphi_2} \tag{3–4}$$

$$t_{12}^{s} = \frac{E_{2s}}{E_s} = \frac{2n_1 \cos\phi_1}{n_1 \cos\phi_1 + n_2 \cos\phi_2} \tag{3–5}$$

ここで E_p、E_{1p}、E_{2p}、E_s、E_{1s}、E_{2s} はそれぞれ入射光、反射光、屈折光の電場スペクトルの *p*–成分(入射成分)、*s*–成分(垂直成分)である。また、媒質 2 が吸収体の場合は屈折率が複素屈折率となり、Fresnel 計数は複素数になる。Fresnel の反射係数、透過係数の *p*–成分(入射成分)、*s*–成分(垂直成分)は各々 r_{12}^{p}、r_{12}^{s}、t_{12}^{p}、t_{12}^{s} である。

従って複素反射率 ρ は、*p*–成分と *s*–成分の振幅比|R/R|と位相差 $\Delta=\Delta^p-\Delta^s$ を用いて表すと、

$$\rho = \frac{R^p}{R^s} = \frac{|r_p|}{|r_s|} \exp i(\Delta_p - \Delta_s) = \tan\Psi \exp i\Delta \tag{3–6}$$

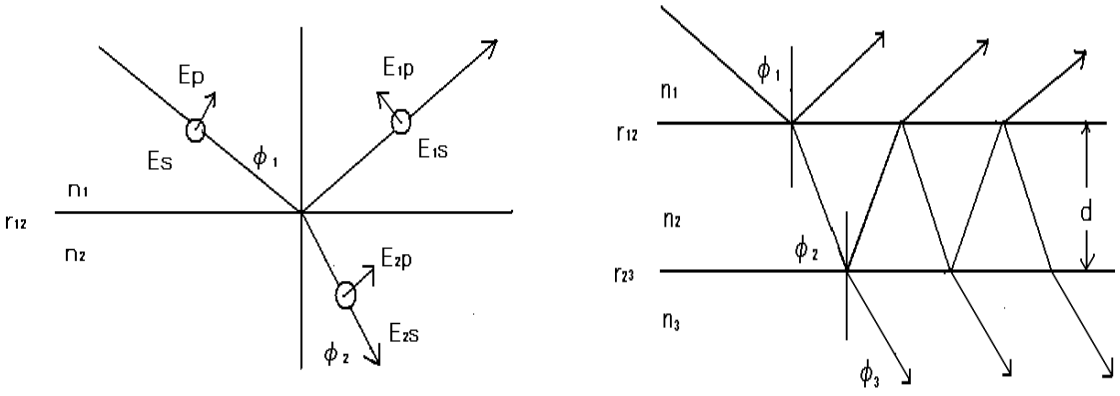
となる。SE で実際に測定される量は、式(3–6)の tanΨ（*p*–、*s*–成分の振幅比）及び位相差 Δ である。

Fig. 3.1.1(b)ように表面に皮膜がある場合、媒質 2–3 の界面での Fresnel 係数を式(3–2)–(3–5)と同様に $r_{23}^{p(s)}$ とすると、表面からの反射係数 $R^{p(s)}$ は、

$$R^{p(s)} = \frac{r_{12}^{p(s)} + r_{23}^{p(s)} \exp(-i\delta)}{1 + r_{12}^{p(s)} r_{23}^{p(s)} \exp(-i\delta)} \tag{3–7}$$

$$\delta = \frac{4\pi d}{\lambda} n_2 \cos\phi_2 \tag{3–8}$$

ここで δ は光が皮膜を一往復することによる位相の遅れである。これより式(3–6)と同様に tanΨ、Δ が求まる。



(a) 境界面での光の反射と屈折　　(b) 多膜層がある場合

Fig3.1.1

3-1-3　SE の測定原理

次に、SE の測定装置、及びその測定原理について述べる。SE の測定装置には、回転検格子型、回転補償子型、位相変調型などがある。ここでは Fig. 3.1.2 に示す装置構成において、位相変調型による測定原理について簡単に述べる。

上に示した測定装置のうち位相変調型測定装置の長所として、高速測定できることが上げられる。

位相変調型の測定装置は、ジョーンズ行列を用いると、

$$L_{out} = AR(A)R(-M)MR(M)SR(-P)PL_{in} \tag{3–9}$$

と表すことができる。上の M は光弾性変調器のジョーンズ行列を示し、

$$M = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \exp(i\delta) \end{bmatrix} \tag{3–10}$$

で与えられる。δ は光弾性変調器で発生する位相差を表す[$\delta = F\sin(\omega t)$]。P=45°、$L_{in}=[1,0]^{\mathrm{T}}$ を用いると、式(3–9)は

$$\begin{bmatrix} E_A \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos(A-M) & \sin(A-M) \\ -\sin(A-M) & \cos(A-M) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \exp(i\delta) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos M & \sin M \\ -\sin M & \cos M \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sin\Psi\exp(i\Delta) \\ \cos\Psi \end{bmatrix} \tag{3–11}$$

と表される。この式を展開すると複雑になるが、位相変調型では検光子の角度 A と光弾性変調器の角度 M の差を $A-M$=45°に設定し測定を行う。このことを用いて式(3–11)を展開すると、比例定数を無視して

$$E_A = \left[\cos M - \sin M \exp(i\delta)\right]\sin\Psi\exp(i\Delta) + \left[\cos M \exp(i\delta) + \sin M\right]\cos\Psi \tag{3–12}$$

が得られる。光強度は上式を用いて、

$$\begin{aligned} I = \left|E_A\right|^2 &= I_0\left[1 + \sin 2\Psi \sin\Delta \sin\delta + \left(\cos 2\Psi \sin 2M + \sin 2\Psi \cos\Delta \cos 2M\right)\cos\delta\right] \\ &= I_0[1 - S_3 \sin\delta + (-S_1 \sin 2M + S_2 \cos 2M)\cos\delta] \end{aligned} \tag{3–13}$$

となる。上式より M=45°とすると、S_1 と S_3 が測定されることがわかる。Fig. 3.1.2 は M=45°の場合を示してある。Fig. 3.1.2 では、PSMA 配置を示したが、実際には、光弾性素子の光軸調整が容易であるという理由から PMSA 配置が主に使用される。

この場合の光強度は

$$I(t) = I_0\left\{\alpha_0 + \alpha_1 \sin\delta + \alpha_2 \cos\delta\right\} \tag{3–14}$$

任意の $P-M$、M、 A の角度に対する $\alpha_0-\alpha_2$ は、以下の式で表される。

$$\begin{aligned} \alpha_0 = {} & 1 - \cos 2\Psi \cos 2A + \cos 2(P-M)\cos 2M(\cos 2A - \cos 2\Psi) \\ & + \sin 2A \cos\Delta \cos 2(P-M)\sin 2\Psi \sin 2M \end{aligned} \tag{3–15}$$

$$\alpha_1 = \sin 2(P-M)\sin 2A \sin 2\Psi \sin\Delta \tag{3–16}$$

$$\alpha_2 = \sin 2(P-M)\left[\left(\cos 2\Psi - \cos 2A\right)\sin 2M + \sin 2A \cos 2M \sin 2\Psi \cos\Delta\right] \tag{3–17}$$

また、式(3–14)の $\sin\delta$ と $\cos\delta$ に $\delta = F\sin(\omega t)$を代入し、最も低い周波数成分だけを考慮すると、

$$\sin\delta = 2J_1(F)\sin\omega t \quad (m=0) \tag{3–18}$$

$$\cos\delta = J_0(F) + 2J_2(F)\cos 2\omega t \quad (m=1) \tag{3–19}$$

となる。ここで例えば、光学弾性素子に印加する電圧を調整し、F=138°になるようにすると、解析はより簡略化される。この条件では、$J_0(F)$=0、$2J_1(F)$=1.04、$2J_2(F)$=0.86 が得られる。この値を代入し、ωt に対するフーリエ係数から(Δ, Ψ)の値を求めることができる。この(Δ , Ψ)から以下の式により複素誘電関数、$\varepsilon(E)$= $\varepsilon_1(E)$+i $\varepsilon_2(E)$が求められる。

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 = n_1^2 \sin^2\phi_1\left[1 + \frac{\tan^2\phi_1(\cos^2 2\Psi - \sin^2 2\Psi - \sin^2\Delta)}{(1+\sin 2\Psi\cos\Delta)^2}\right] \tag{3–20}$$

$$\varepsilon_2 = 2nk = \frac{2n_1^2 \sin\phi_1 \tan^2\phi_1 \sin 2\Psi\cos 2\Psi\sin\Delta}{(1+\sin 2\Psi\cos\Delta)^2} \tag{3–21}$$

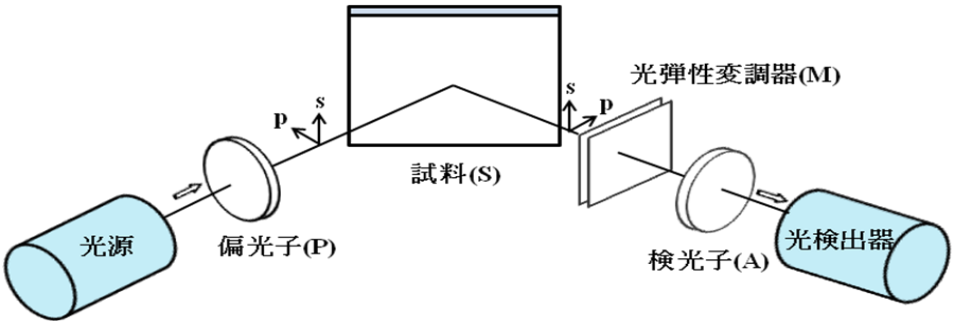


Fig.3.1.2　SE 測定装置の概略図（位相変調型）

3-2 . Bruggeman 有効媒質近似（Effective Medium Approximation : EMA）

3-2-1. はじめに

分光エリプソメトリーは表面や界面構造に非常に敏感であるため、データ解析にはこれらの構造を光学モデルに取り入れることが必要となる。有効媒質近似(EMA)を用いると、表面ラフネス層などの複素屈折率や複素誘電関数、また膜厚などを比較的簡単に計算することができる。

3-2-2. 有効媒質近似論

誘電率は、コンデンサーに外部交流電場を加えた時に形成される誘電体中の分極の大きさを表している。コンデンサー内に球形の誘電体を挿入すると、誘電体表面には分極電荷が形成される。その結果、この誘電体内に存在する原子には外部電場 E に分極電荷が形成する電場 E'を加えた電場が作用することになり、外部交流電場よりも強くなる。この電場のことを、Lorentz の局所電場と呼ぶ。

Fig.3.2 のような球体を用いると、分極電荷により形成される電場 E'は

$$E' = \int_0^{\pi} (L^{-2})(2\pi L\sin\theta)(Ld\theta)(P\cos\theta)(\cos\theta) = 4\pi P/3 \qquad (3\text{–}22)$$

で与えられる。上式では、(Pcosθ)は輪の面積に対する分極電荷密度を示し、(cosθ)は球の中心に形成する電場を表している。式(3–22)では、E'が L の大きさに依存しないことを仮定している。式(3–22)は CGS 単位の結果を示しており、MKS 系の単位では $4\pi \rightarrow 1/\varepsilon_0$ の変換により $E'=P/(3\varepsilon_0)$となる。この結果から、局所電場 $E_{loc}=E+E'$は、次式で示される。

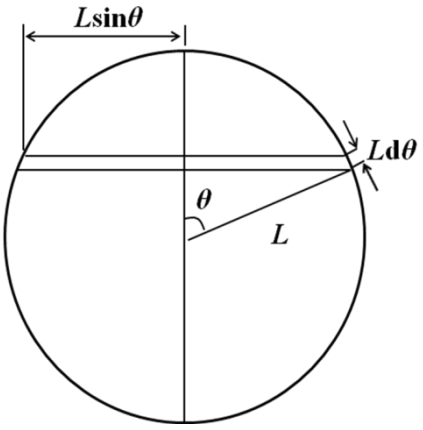


Fig.3.2　球形の誘電体表面での分極電化の計算法

$$E_{loc} = E + \frac{P}{3\varepsilon_0} \qquad (3\text{–}23)$$

上式から、誘電体の分局が大きくなると、E_{loc} が大きくなることがわかる。ここで、分子分極を仮定すると、分極は $P=N_e\alpha E_{loc}$ で与えられる。N_e、α はそれぞれ誘電体中の電子の個数、分極率を表す。この P の E_{loc} に式(3-23)を代入して整理すると、次式が得られる。

$$P = N_e\alpha E \Big/ (1 - \frac{N_e\alpha}{3\varepsilon_0}) \qquad (3\text{–}24)$$

式(3–24)を式 $\varepsilon = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E}$ に代入し変形すると、次式(Clausius–Mossotti の式)が得られる。

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{N_e\alpha}{3\varepsilon_0} \qquad (3\text{–}25)$$

上記の誘電体が a と b の 2 層から構成されていると仮定すると

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=\frac{1}{3\varepsilon_0}\left(N_a\alpha_a+N_b\alpha_b\right) \tag{3–26}$$

が得られる。この混合相における誘電体 a の体積分率を f_a、誘電体 b の体積分率を f_b=(1－f_a) として式(3–25)を用いると、Lorentz－Lorentz(LL)と呼ばれる次式が与えられる。

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=f_a\frac{\varepsilon_a-1}{\varepsilon_a+2}+\left(1-f_a\right)\frac{\varepsilon_b-1}{\varepsilon_b+2} \tag{3–27}$$

ここで、$\varepsilon_{a,b}$ は誘電体 a、b の誘電率である。LL の有効媒質論では、誘電体の周りの媒質は真空または空気である。誘電体が誘電率 ε_h の媒質中に存在する場合、式(3–27)は次式となる。

$$\frac{\varepsilon-\varepsilon_h}{\varepsilon+2\varepsilon_h}=f_a\frac{\varepsilon_a-\varepsilon_h}{\varepsilon_a+2\varepsilon_h}+\left(1-f_a\right)\frac{\varepsilon_b-\varepsilon_h}{\varepsilon_b+2\varepsilon_h} \tag{3–28}$$

Maxwell Garnett(MG)モデルと呼ばれる有効媒質理論では、上式で ε_a=ε_h を仮定して得られる次式から、混合相の誘電率 ε を求める。

$$\frac{\varepsilon-\varepsilon_a}{\varepsilon+2\varepsilon_a}=\left(1-f_a\right)\frac{\varepsilon_b-\varepsilon_a}{\varepsilon_b+2\varepsilon_a} \tag{3–29}$$

MG モデルでは ε_b の相が ε_a の相中に分散した状態を仮定しており、それぞれの体積比が f_a を決定する。しかし、MG モデルの場合には、ε_a と ε_b を入れ替えると、ε は変化する。これを改良したのが、Bruggeman であり、式(3–28)において ε=ε_h を仮定し、次に示す EMA を提案した。

$$f_a\frac{\varepsilon_a-\varepsilon}{\varepsilon_a+2\varepsilon}+\left(1-f_a\right)\frac{\varepsilon_b-\varepsilon}{\varepsilon_b+2\varepsilon}=0 \tag{3–30}$$

このモデルでは、f_a および(1－f_a)は、ε_a および ε_b が球形の空間内に存在する確率を示している。特にこのモデルは、混合相の数が多い場合でも、容易に拡張することができるなどの利点がある。

3–2–3.線形回帰計算(Linear Regression Analysis : LRA)

EMA モデルによる未知パラメータは、以下の式に示す普遍推定量 σ を最小にするように、計算機による非線形計算を行い計算する。

$$\sigma^2=\frac{1}{N-P-1}\sum_{j=1}^{N}\left\{\left(\tan\Psi_j^{exp.}-\tan\Psi_j^{cal.}\right)^2+\left(\cos\Delta_j^{exp.}-\cos\Delta_j^{cal.}\right)^2\right\} \tag{3–31}$$

ここで、$\tan\Psi^{cal.}$、$\cos\Delta^{cal.}$ と $\tan\Psi^{exp.}$、$\cos\Delta^{exp.}$ は、それぞれ EMA モデルでの計算値および実験値である。また、N はデータ数、P は決定すべき未知パラメータ(膜厚、堆積比率等)の数である。

3-3. 原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscopy : AFM）

3-3-1　はじめに

Binning らによって提案された初めての AFM は「STM 方式」と呼ばれるものである。カンチレバーと呼ばれる微小なバネの先端に取り付けられた針を直接試料に接触させ表面を走査する。試料表面にかかる力はばねのたわみとして現れるので、バネの背面に置かれた STM でこのたわみ量(力)を検出して、これらが一定になるようにピエゾ電圧をフィードバックして針または、試料を上下させて表面凹凸を測定する。しかし、この「STM 方式」は機構や調整法が複雑であるために、以下に記述する「光てこ方式」が普及している。

3-3-2　AFM の原理 [2)]

「光てこ方式」とは、針と試料間の力はバネのたわみに反映されるが、このたわみをバネ背面に当てたレーザの反射光の変位で検知するものであり、わずかな力の変化がおきな反射光変位に拡大されていることから呼ばれる。反射光変位の検出には検出面を 2 分割したフォトダイオードが用いられ、それぞれの分割領域での光強度の差から変位を求め、この変位が一定になるように針と試料間距離をピエゾ素子でフィードバック制御する。

針と試料間に、次のような原子間ポテンシャル(レナード・ジョーンズ型ポテンシャル)が働いているとする。このポテンシャル $U(r)$は、

$$U(r) = a/r^{12} - b/r^{6} \tag{3–32}$$

で表され、電気的に中性の分子(原子)間に働くポテンシャルとして広く適用できる。検出した力は、これを微分したものである。近距離では斥力、遠距離では引力(分子間力)が作用する。遠くから針を試料に近づけてきて、やがて引力圏内に入ると針が試料に吸い寄せられてバネがたわみ、さらに近づけ斥力圏内に入るとバネがたわむ。いずれも、バネの変位によって生じる力と原子間力が釣り合った結果である。AFM 測定にあたっては、まず初めに、力を設定する必要がある。高さ及び面内分解能を上げるためには、針ー試料間隔が小さい斥力領域に力を設定した方が有利であり、多くの測定ではこの条件で行われる。

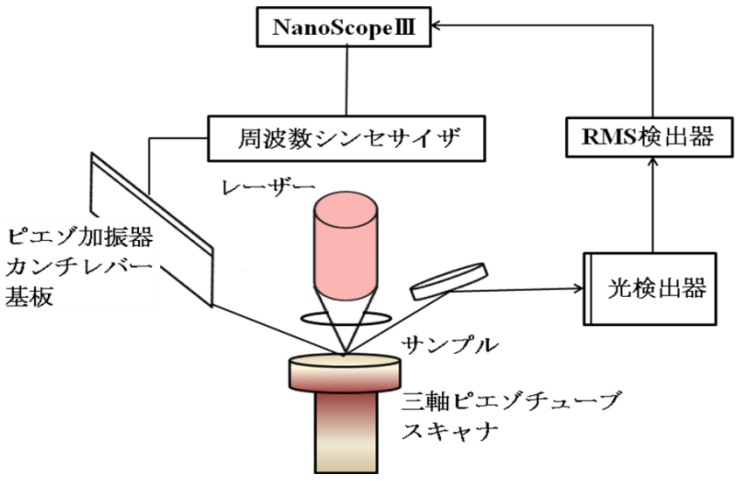


Fig.3.3 AFM 原理図

3-4. X 線回折(X–Ray Diffraction : XRD)

結晶に X 線をあてると、原子にあたった X 線はあらゆる方向に散乱される。しかし、原子配列が周期的であれば、互いに干渉しあってある決められた方向のみ強めあい、X 線が進行することになる。原子の配列が三次元的で、結晶面が層をなすと上下の面から反射光が互いに干渉しあい、反射はある特定の入射角の時にしか起こらなくなる(Fig. 3.4)。
この反射を与える式が次式の Bragg の法則である。

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad (3\text{–}33)$$

ここで、λ は入射 X 線波長、d は格子面間隔、θ は回折角である。

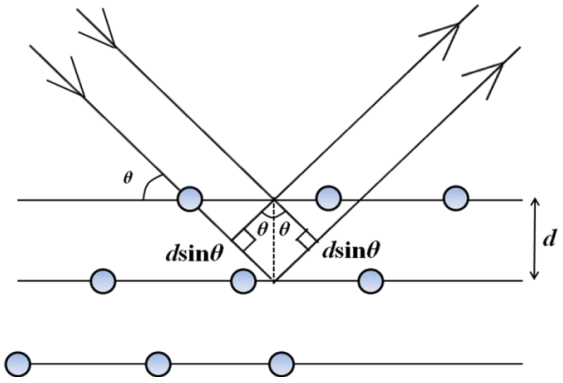


Fig.3.4 Bragg の反射条件

測定に用いた X 線ディフラクトメーターはこの Bragg の法則を応用したもので、試料に X 線を照射し、その試料を中心とした円周に沿って計数管を回転させ、X 線強度の検出を行う。そして、その X 線強度を計数管の角度 2θ(回折角)の関数として記録し、回折曲線からわかる回折角度、半値幅、回折強度を通して結晶の評価をする。

X 線回折法では、結晶からの回折曲線、すなわち回折 X 線強度の角度依存性が基本的な測定量となる。回折曲線には、回折角度、半値幅、回折強度を通してそれぞれに結晶の情報が入っている。回折角は格子面間隔(格子定数)や面方位を、半値幅は格子面の配列の完全性(結晶の乱れ、そり)を、回転強度は原子の種類や結晶の厚さを反映している [3)]

Table3.4. X 線回折の条件

ターゲット (X 線波長 Å)	Cu (K_α:1.542)
管電圧力 (kV)	40
管電流 (mA)	20
スキャンスピード (deg/min)	0.5
発散縦制限スリット (mm)	10
受光スリット (mm)	0.15
試料照射幅 (mm)	20

3-5. X 線光電子分光法(X–ray Photoelectron Spectroscopy : XPS)[4)]

3-5-1. はじめに

光電子分光法とは物質に単色光を照射したときに放出される光電子の運動エネルギー分布、角度分布、スピンなどを測定することにより物質の電子構造や原子配列、磁気的性質などについての情報を得る実験方法である。光源の種類により、HeI 共鳴線(58.4 nm、21.2 eV)などの真空紫外線を用いる紫外光電子分光法(ultraviolet photoelectron spectroscopy : UPS)と、Al$K\alpha$、Mg$K\alpha$ 線などの X 線を用いる XPS(electron spectroscopy for chemical analysis : ESCA)、電子線を用いるオージェ電子分光法(auger electron spectroscopy : AES)に大別される。

UPS では原子価電子のみしか放出させられないが、一般に高分解能(数~数百 meV)であり、価電子準位の研究に適する。特に光エネルギーを走査し、運動エネルギーをほとんどもたない(zero kinetic energy : ZEKE)電子のみを検出するしきい光電子分光法(threshold photo electron spectroscopy)では 1 meV 以下という非常に高い分解能が得られている。

XPS は通常、分解能は高くないが(0.5~1 eV 程度)、内殻電子も放出させることができ、しかもそのイオン化エネルギーが化学的環境によって変化するので(化学シフト)、元素分析、状態分析が行なえる。これらの測定によって得られる光電子の運動エネルギー分布を光電子スペクトル(photoelectron spectrum)という。

試料に電子線を照射すると、様々な電子や電磁波が放出される。AES はこの中でオージェ電子を検出し測定する。オージェ電子は元素ごとに固有のエネルギーを持つため、エネルギースペクトルを解析すれば元素の同定(定性分析)、さらに、ピーク強度比を用いることにより元素を定量(定量分析)することができる。

3-5-2. XPS の原理

XPS では通常光源として、Table3.5 に示した特性 X 線が利用されている。

Table3.5 XPS、UPS の光源とペニングイオン化電子分光（PIES）の励起光

XPS	UPS	PIES
MgK_α 1253.6 eV	He II 40.80 eV	He 2^1S 20.62 eV
AlK_α 1486.6 eV	He I 21.22 eV	2^3S 19.82 eV
	Ne I 16.85 eV	Ne $_3P_0$ 16.72 eV
	16.67 eV	$_3P_2$ 16.62 eV

いま、入射 X 線のエネルギーを E_k、その電子のフェルミ準位基準での結合エネルギーを E_b とすると、

$$E_b = h\nu - E_k - \varphi \tag{3–34}$$

と表される。ここで、φは電子エネルギー分析器の仕事関数である。E_k を測定することによ

り E_b が求まる。E_b は各元素によりほぼ決まっており、絶縁物を含む全ての試料に関して元素の同定が可能である（水素は除外される）。

XPS の最も大きな特徴として、他の分析方法に比べて比較的容易に化学シフトが観測できることである。この化学シフトとは、同一元素での化学結合の差異によって生じる E_b の差で、注目する元素の電荷分布の変化に関連しており、シフト量から荷電子状態に関する知見が得られる。このことは今までにも多くの観測例が報告されている。そして第 2 の特徴として、表面の第 1 層近傍の分析を行うことができるという点が上げられる。

また、XPS を用いて試料中の各元素成分 i の組成比を求めることが可能である。各元素が深さ方向に均一に分布している場合、XPS でのピーク強度 I_i は光イオン化断面積 σ_i、光電子の脱出深さ λ_i、濃度 N_i、装置によって決まる定数 K_i により、

$$I_i = I_0 \sigma_i N_i K_i \tag{3–35}$$

で与えられる。そこで、同一試料中の異なった成分 I_j のピーク強度から組成比は、

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{I_i \sigma_j \lambda_j K_i}{I_j \sigma_i \lambda_i K_j} \tag{3–36}$$

により求められる。実験によりスペクトル中の各ピークの面積強度 I は求めることができ、右辺のその他の因子は、計算値あるいは標準試料の利用などによって組成比を求めることができる。

XPS スペクトル中には、光電子ピーク以外にオージェ電子ピークやプラズマ損失によるピークが現れる。また、shake up、shake off、多重項分裂といった現象に起因したピークが観測されることがある。これらは、結合状態や荷電子状態に関する知見を与えることがあり、併せて解析を進めていくことが必要である。

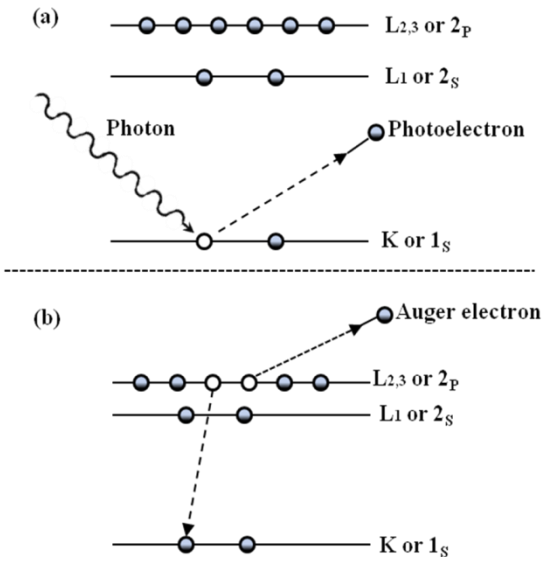


Fig.3.5 (a)光電子生成過程 (b)オージェ電子生成過程

3-6. フォトルミネッセンス(Photoluminescence : PL)測定

3-6-1. はじめに

一般に物質にエネルギーを与えるとそのエネルギーは吸収される。そしてその吸収されたエネルギーは、様々な形で放出される。そのエネルギーの放出を発光という形で行う現象がルミネッセンス(Luminescence)である。このルミネッセンスはエネルギーの与え方によって分類され、光によりエネルギーを与えた場合の発光をフォトルミネッセンス(Photoluminescence)という。半導体結晶におけるフォトルミネッセンスは、光を照射することによって生じた電子と正孔が再結合する際に放出される。この再結合は半導体結晶中に存在する格子欠陥や不純物の影響を受けやすいため、広い意味で"結晶中の欠陥"を高感度に検出することが可能となる。また、この手法は測定において試料を破壊することがなく、また特殊な試料前処理や電極付けを必要としないという特徴がある。さらに不純物や欠陥に起因した発光の強度分布を測定することにより、結晶の均一性や欠陥の分布状況を高い分解能で評価することが可能である。

3-6-2. PL の原理

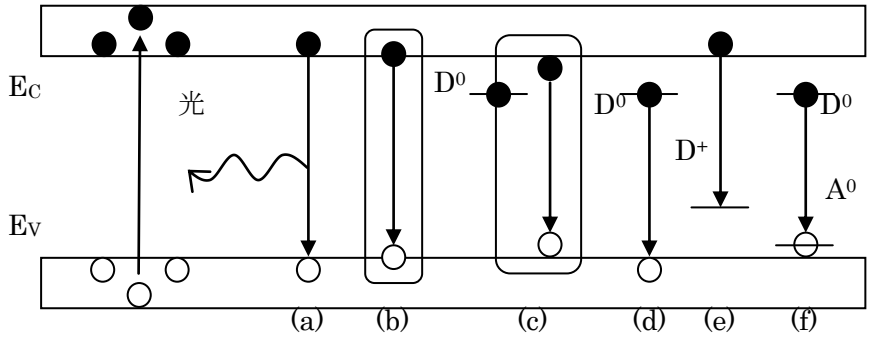


Fig.3.6.1 発光性再結合過程

(a)電子 - 正孔直接再結合

伝導帯の電子と価電子帯の正孔の直接再結合によるフォトルミネッセンス

(b) 自由励起子(FE)発光

伝導帯の電子と価電子帯の正孔がクーロン力により結合し、ペアとなったものが自由励起子(free exciton: FX)であり、その再結合が自由励起子発光

(c) 束縛励起子(BE)発光

不純物･欠陥準位に励起が捕らえられた状態(束縛励起子: bound exciton: BE)において励起子が再結合する際の発光

(d) ドナー - 価電子帯遷移発光

ドナーに捕らえられた電子と価電子帯の正孔の発光

(e) 伝導帯 - ドナー遷移発光

伝導帯の電子が空のドナー準位に捕らえられる際の発光

(f) ドナー･アクセプター･ペア(DAP)発光

ドナーに捕らえられた電子とアクセプターに捕らえられた正孔の再結合過程での発光

Fig.3.6.1 に代表的な発光性再結合の過程を模式的に示す。(a)は伝導帯の自由電子と価電子帯の自由電子の再結合過程である(帯間繊維)。これらの電子と正孔がクーロン力により結合し、ペアとなった状態が自由励起子であり、その再結合過程が(b)である。(b)の発光エネルギーは(a)よりも励起子形成エネルギー分(E_x)だけ小さい。E_x は Si の場合で約 1.5 meV である。これらの発光では電子、正孔、励起子が運動エネルギーを持つので、それらを反映して発光帯形状 I(hν)は高エネルギー側にすそをひく、Maxwell-Boltzman 型分布

$$I(h\nu) = (h\nu - E_0)^{\frac{1}{2}} \exp(-\frac{h\nu - E_0}{kT}) \qquad (3\text{-}37)$$

で与えられる。E_0 は運動エネルギーが零の場合の発光遷移エネルギーである。(a), (b)の発光はバンド端発光と呼ばれ、結晶固体の発行であり、発光エネルギーかた結晶の組成を求めることができる。また、バンド端発光は結晶のライフタイムを反映しているので、その解析からライフタイムに影響を与えている結晶の非発光センサや表面上などを評価できる。

(c)は不純物･欠陥準位に励起子が捕らえられた状態において、励起子が再結合する際の発光である。(d)はドナーに捕らえられた電子と価電子帯の自由電子の発光である。発光エネルギーは禁制帯幅エネルギーよりもドナーのイオン化エネルギー分だけ小さくなる。深いドナー準位の場合には、(e)に示すように、価電子帯の電子が空のドナー準位に捕らえられる際の発光も観測される。(f)はドナー･アクセプター･ペア(DAP)発光と呼ばれる発光遷移で、ドナーに捕らえられた電子とアクセプターに捕らえられた正孔との再結合過程である [5]。

本研究で用いた測定機器の配置図を Fig.3.6.2 に、PL 測定条件を Table 3.6 に示す。

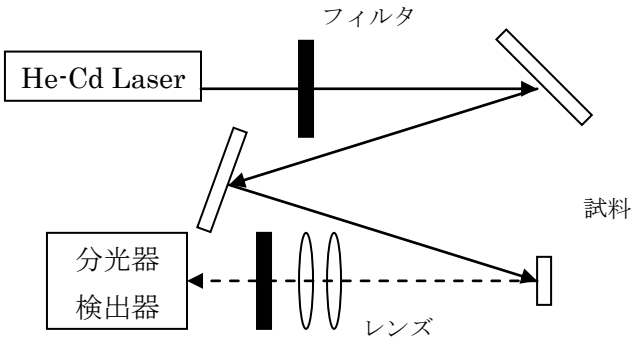


Fig.3.6.2 PL 測定機器配置図

Table 3.6 PL 測定条件

励起光源	金門電気株式会社 He-Cd LASER IK3302R-E 波長 ：325 nm(3.81 eV), 出力 ：30 mW
フィルタ	UTVAF-34U(レーザー直後), UTF-34U(分光器直前)
分光器	米国ローパーサイエンティフィック社製 15 cm 焦点距離分光器 SP-2156-2 スリット幅 input：1 mm, output：2 mm
検出器	米国ローパーサイエンティフィック社製 高感度冷却 CCD 検出器 PIXIS 100B-2

3-7. 電子線マイクロアナライザ（EPMA）測定

3-7-1. はじめに

Electron Probe (X-ray) Micro Analyzer、略して EPMA は、細く絞った電子線を試料に照射し、その部分から発生してくる特性 X 線を検出して、何が($_{4}$Be~$_{92}$U)、何処に(μm オーダー)、何量だけ(0.001 w%~100%)あるか明らかにしていくという微小部の元素の定性・定量分析を行うのをはじめとして、同時に発生する電子や光の信号も使用して幾何学的形状や電気的特性・結晶状態などを解明していくものである。

EPMA には大別して 4 つの分析、すなわち(1)表面観察、(2)元素分析、(3)結合状態分析、(4)内部特性・結晶解析、がある。試料に電子線を照射すると、入射電子のエネルギーの大部分は熱に変わるが、測定試料から多くの信号が発生し、おのおのの信号がこれらの 4 つの分析に適切に利用される。

3-7-2. EPMA の原理

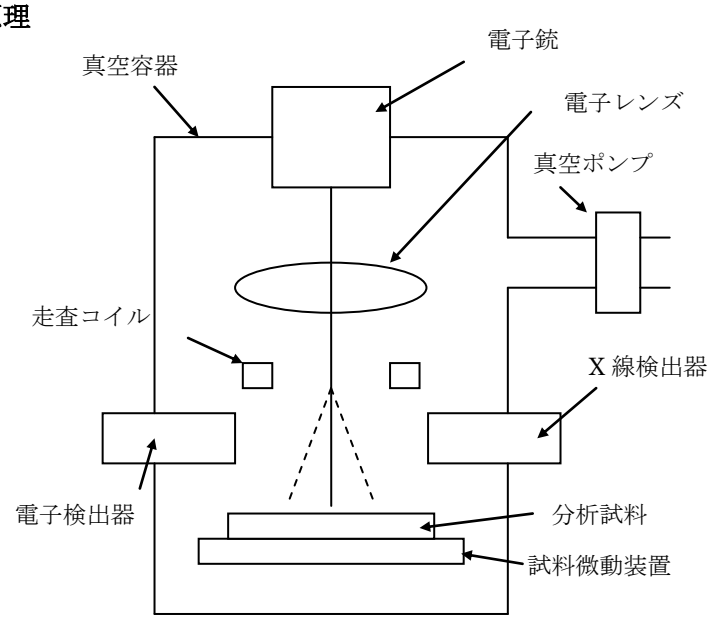


Fig. 3.7.1 EPMA の基本構成

EPMA の装置の基本構成は Fig.3.7.1 のとおりである。装置は、電子銃と呼ばれる電子線源、電子線を細くする電子レンズ、電子線で試料上を走査する走査コイル、試料を X, Y(水平方向)、Z(上下方向)、T(傾斜)に動かす試料微動装置、電子や X 線の検出器、そして真空ポンプにより構成される。

実際の装置の構成例を Fig.3.7.2 に示す。装置は電子線の照射系、電子線走査装置、試料台、X 線分光器およびデータ処理系などから成る。電子線は電子銃から放射され、1～50kV 程度の電圧で加速される。そして集束用および対物用の電磁レンズで細かく絞られる。試料上でのビーム径は 40Å～1μm であるが、必要であれば 100μm 以上に広げることも出来る。電子線を発生及び照射する部分は10^{-3}ないし10^{-4}Pa の真空にする必要がある。

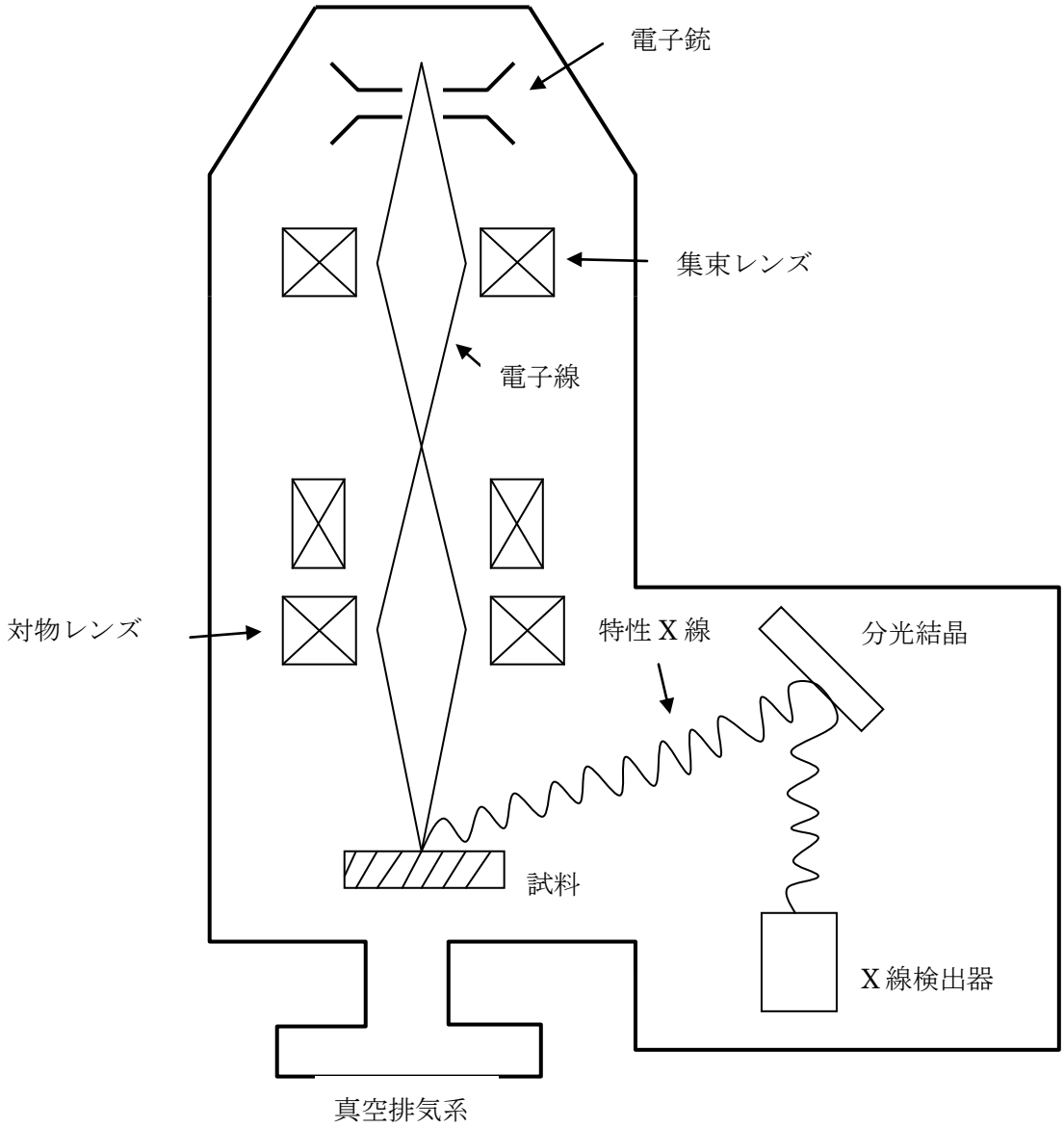


Fig.3.7.2 EPMA 装置基本構成

3-8. 走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)観察

3-8-1. はじめに

走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Spectroscopy: SEM)は、物体に細い電子線(電子プローブ)を照射した時に発生する二次電子や反射電子を、それぞれ検出器を通して取り出し、ブラウン管上に像を形成して、主として試料の表面形体を観察する装置である。Fig.3.6.1 に電子線を照射した時の試料状態を示す。そのときの特徴を以下に述べる [6)]

(1) 透過電子

物質を透過した電子で、透過電子顕微鏡に用いられる。照射電子が透過できるまで試料を薄くすることで、物質の内部構造の知見を得る。また、電子線回折を併用することで、結晶構造の解析も可能となる。試料を透過する過程で損失した電子線のエネルギースペクトルは、試料の構成元素に依存するために、ELLS と呼ばれるエネルギーアナライザのより組成に関する情報が得られる。特に、軽元素に対して有効であり、特性 X 線分析の補間的な役割を担う。

(2) 2 次電子

物質から二次元的に放出された電子で、表面の幾何学的形状を反映する。

(3) 反射電子

照射電子線が物質にあたって後方に散乱された電子線で、原子番号効果による組成情報を反映する。

(4) 特性 X 線

物質に電子線が照射されると、構成原子の電子がはじき出されて、電離する。この原子の遷移過程において X 線が発生する。これは元素特有のものであり特性 X 線と呼ばれ、物質構成元素の定量分析や定性分析に用いられる。

(5) オージェ電子

電子線照射によって励起された電子の遷移過程で、特性 X 線の代わりに放出される。エネルギーが元素特有のものであり、且つ平均エスケープ長が小さいため、表面数原子層及び軽元素の分析に有効である。

(6) カソードルミネッセンス

電子線照射により発光する現象。

(7) 吸収電子

試料中に吸収される電子で反射電子と補間的な関係にある。

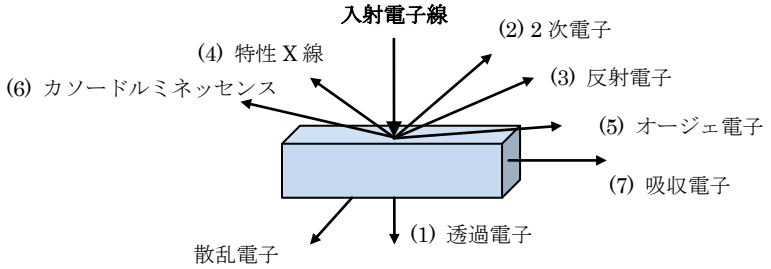


Fig.3.8.1 SEM 試料状態

3-8-2. SEM の原理

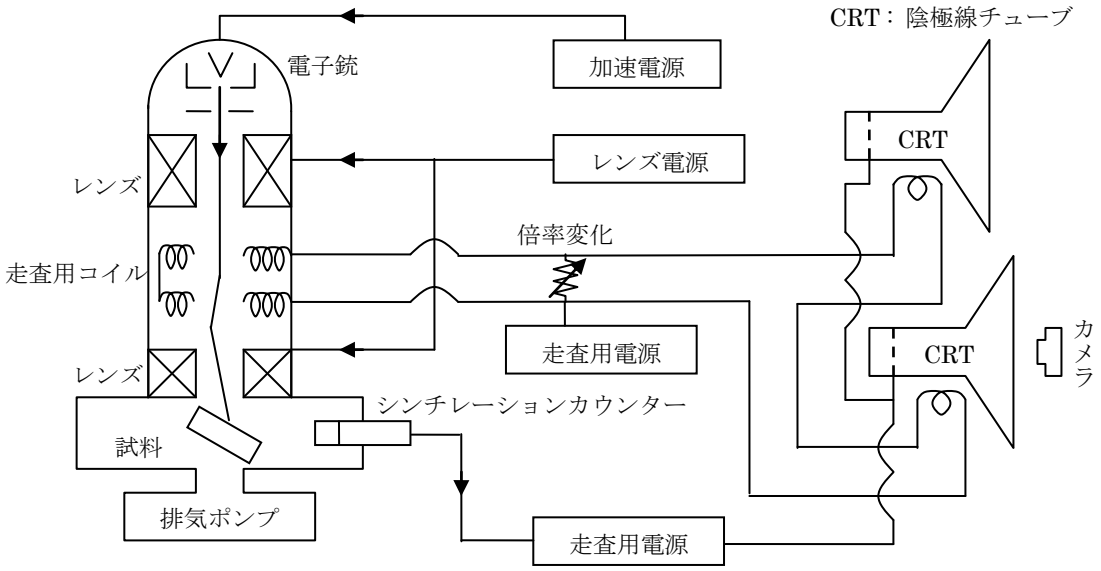


Fig.3.8.2 SEM 原理図

Fig.3.8.2 に SEM の原理図を示す。図に示すように、電子銃でつくられた約 50 μmφ の電子線束を 3 つの縮小レンズを用いて、約 100 Å程度の電子線束に縮小し、このプローブを、走査用コイルを用いて 2 次元的に市長表面上を操作し、試料面から発生する 2 次電子をシンチレータ - 光パイプ - 光電子増倍管の検出系を用いて電気信号にし、それを増幅して、その信号を電子線束と同期して操作する CRT のグリッドに送り、CRT のビームを輝度変調し、テレビと同様な方法により 2 次元的な走査像が得られる。

走査像の倍率は試料表面上の走査幅と CRT 上の走査幅との比で決定され、例えば、試料面上の走査幅を 10 μm とし CRT の走査幅を 10 cm としたとき倍率は 1 万倍となる。倍率は、試料面上の走査幅を変化させて通常数 10 倍から 10 万倍程度までの範囲が可変である。

光学顕微鏡では、レンズを用いて使用の拡大図を空間的な対応をもって同時に結像させるのに対して、SEM では試料上の場所的な分離を時系列の信号として取り出し結像させる。このような走査方式による結像はいろいろの異なる信号を用いても容易に画像とすることができることや、信号を電気的に処理でき、画像処理が容易であることなどの特徴を持っている [7]。

【参考文献】

1) 藤原裕之 : 分光エリプソトリー : 丸善 2003.
2) 森田清三 : 走査型プローブ顕微鏡のすべて : 工業調査会　1992.
3) 高良和武, 菊田惺志 : X 線回折技術 : 東京大学出版会 1979.
4) 装置取扱説明書(XPS) : アルバック・ファイ株式会社.
5) 東京電機大学 : 半導体光学 第２版 –基礎からデバイスで- :
東京電機大学出版局 2004.
6) 森田清三 : 走査型プローブ顕微鏡のすべて : 工業調査会 1992.
7) 社団法人 日本電子顕微鏡学会 関東支部 : 走査電子顕微鏡 - 基礎と応用 - :
共栄出版株式会社 1976.

第４章　Zn 薄膜の光学特性評価

4-1. 基板洗浄

薄膜の作製には Si 基板(100)を用いて実験を行った。通常、薄膜作製に用いる基板には埃や油脂が付着していることが多い。埃は付着しているだけでなく、ピンホールの原因になりやすい。油脂は薄膜の部分剥離の原因になる。作製する際に埃や油脂のような汚れが存在すると、膜質の低下につながり、デバイス作製に影響を与える。また、今回の研究では SE 測定等、各測定をする際に作製した薄膜の均一性も重要な要素となり、そのためには基板に付着している埃や油脂を除去しておく必要がある。

このような様々な要因による膜質の低下を避け、良質の薄膜を得るために、本研究では、超音波脱脂洗浄機を使用して脱脂洗浄を行った。超音波振動を液体に加えると、液体が非圧縮性であるために液体中の固体面を振動で衝撃し、洗浄液による洗浄効果を高めることができる。

基板洗浄は以下の手順で行った。

a) トリクロロエチレンで 10 分間、超音波脱脂洗浄を行う。
b) アセトンで 10 分間、超音波脱脂洗浄を行う。
c) メタノールで 10 分間、超音波脱脂洗浄を行う。

4-2. 実験手順

以下の手順で試料作製及び測定を行った。

（ｉ）Zn 薄膜作製

(1) 上記の a)~c)の順で、Si 基板を超音波脱脂洗浄する。
(2) 超音波脱脂洗浄した基板を Fig.2.1 の装置内部に取り付ける。
(3) Cu-Zn（真鍮）を Fig.2.1 の蒸発源に配置する。
（Cu-Zn を用いる理由は次の実験結果で説明する。）
(4) 真空装置内部を真空引きし、真空状態にする。
(5) 付属の膜厚計（株式会社アルバック社製 CRTM-6000）の各パラメータを Zn のパラメータにセットする。[1)]
(6) 装置内部が真空状態になったら、電流を徐々に印加し、Cu-Zn を蒸着させ、薄膜を作製する。
(7) Cu と Zn の合金である Cu-Zn を使用しているため、作製した薄膜に対し EPMA 測定、XPS 測定を行い、薄膜に銅が混入していないかを調べる。

（ⅱ）Zn 薄膜の光学定数測定

(1)（ⅰ）の(1)~(6)まで同様の作業を行う。

(2) 作製した薄膜を SE 測定し、仮の複素誘電関数及び屈折率、消衰係数等、光学定数を決める。

(3) AFM 観測により、試料表面のラフネスを表す rms(root-mean-square)値を測定する。

(4) SE 測定により得られた複素誘電関数の値と薄膜の膜厚、AFM 観測で得られた rms 値を用いて EMA 解析を行う。

(5) SE 測定と EMA 解析により得られたデータからバルクの Zn の光学定数を求める。

また、Table4.1 に試料作製の条件を示す。

Table4.1 試料作製条件

基板	P 型 Si(100)
基板サイズ	1×1 cm
蒸着材料	Cu-Zn
蒸発源	タングステン(W)ボート
真空度	5×10^{-6} torr
基板から蒸発源間の距離	約 19cm
Zn 膜厚	10 nm
Density(Zn)[*1]	7.14 g/cm^3
Z-RATIO(Zn)[*2]	0.514

*1…物質の密度を表す

*2…物質の音響インピーダンス比を表す

4-3. Cu-Zn について

今回の実験では、Zn 薄膜を作製するために Cu-Zn（真鍮）を用いて実験を行った。その理由について以下に記す。

Zn 薄膜を作製するにあたって、まず初めに粒状 Zn（純度 99.9 %）と粉末状 Zn（純度 99.999 %）の２種類の Zn を用いて実験を行った。しかし、Zn は融点が 420 ℃と比較的低いためか、粒状の Zn は電流を印加していくとすぐにすべて溶けきってしまうか、蒸発源のボートから飛び出してしまい、ほとんど膜を作製することができなかった。次に粉末状の Zn による蒸着を試みたが、こちらも電流を印加してすぐにボートから粉末が飛び出てしまうか、Fig.2.1 の装置内に粉末が飛び散ってしまいうまく膜を作製することができなかった。基板から蒸発源までの距離を短くして蒸着を行う等、工夫をして薄膜作製を試みたが Fig.2.1 の装置内部に付属されている水晶振動子膜厚計で約 2~3 nm の薄膜しか作製することができなかった。

SE 測定を用いて薄膜を測定する際には通常、約 10 nm 以上の膜厚が必要となり、数 nm 程度であると膜が薄すぎてしまい、光源から出た光が膜を通過して基板に達してしまう等の影響から、正確なデータを得ることが困難になってしまう [2)]。また、逆に膜が厚くなりすぎてしまっても表面のラフネスが大きくなってしまい、正確なデータが得られなくなってしまうということがあるため、薄膜作製を行う際には膜の厚さと均一性が大変重要な要素となってくる。

以上の点を踏まえると、粒状 Zn、粉末状 Zn 共に数 nm の薄膜しか作製できなかったため、SE 測定並びに解析をしていくに当たって正確なデータが得られないと考え、10 nm 以上の Zn 薄膜を作製する方法を考察した。

そこで、Cu と Zn の合金である Cu-Zn で蒸着を行っていくことを考えた。Cu と Zn の合金のなかでも、Zn が 20 %以上含まれるものを真鍮と呼ぶ。Cu-Zn を用いた動機は、Zn の融点 420 ℃に対し Cu の融点が 1083 ℃と高いことから、この合金を真空状態のなかで蒸発させると、Zn のみが先に蒸発し薄膜を形成してくれるのではないかと考えたためである。

Cu-Zn を用いて蒸着を行ったところ、10 nm の薄膜を作製することに成功した。粒状 Zn や粉末状 Zn を用いた作製法に比べると比較的厚い膜を作製することができたが、今後更に厚い膜を作製していくことが課題に挙げられる。

また、作製された Zn 薄膜は Cu-Zn を蒸着したものであるため、薄膜に銅が混入している可能性があると考え、EPMA 測定及び XPS 測定を行った。

4-4. EPMA 測定結果

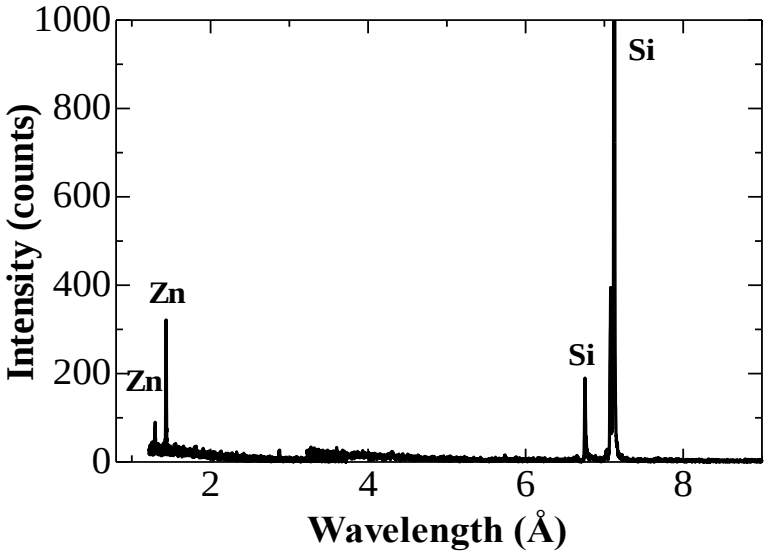


Fig.4.1 EPMA 測定結果 ①

Fig.4.1 に下記の条件で作製した試料の EPMA 測定結果を示す。

① 膜厚… 9 nm
蒸着レート… 0.6 nm/min
電流印加時間… 40 min

Fig.4.1 を見ると、基板に用いた Si のピークと蒸着した Cu-Zn のうち、Zn のピークのみが観測され、Cu は混入されていないことがわかる。しかしながら、膜厚が 9 nm と薄いために、Zn のピークが Si のピークに比べ小さいことがわかる。

また、今回は銅が混入しないことの再現性を確かめるため、条件を変えて再度 EPMA 測定を行った。Fig.4.2 にその結果を示す。

② 膜厚… 10 nm
蒸着レート… 0.3 nm/min
電流印加時間… 60 min

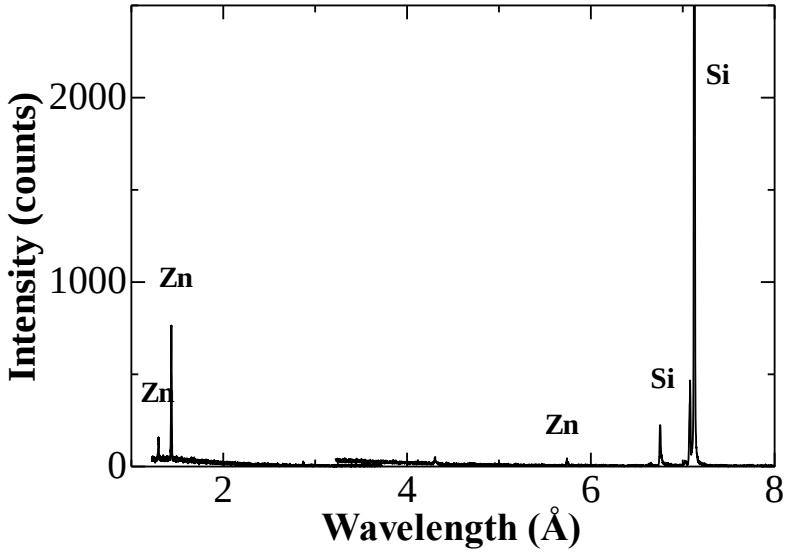


Fig.4.2 EPMA 測定結果 ②

Fig.4.2 を見るとこちらの測定結果でも、基板に用いた Si のピークと Zn のピークのみが観測され、Cu のピークは観測されなかった。したがって、Zn 薄膜を作製するためには Cu-Zn を用いて作製すれば、Cu が混ざらずに Zn 薄膜が作製できることが確認できた。

Fig.4.2 はでは Fig.4.1 よりも Zn のピーク値が大きくなっているが、これは膜厚の差によるものであると考えられる。今後更に厚い膜を作製して結果比較、並びに SE 測定や解析を行っていくことが課題に挙げられるが、膜厚を増加させるとその分 Cu の混入の可能性も増えてくるので、電流値や印加時間及び蒸着レート等、工夫して蒸着を行うことが大変重要になってくると言える。

また、第 7 章の付録に今回 EPMA 測定を行った試料の XPS 測定を示す。

4-5. SE 測定結果及び AFM 観測結果

本研究では、分光エリプソメトリー(Spectroscopic Ellipsometry : SE)測定により室温でエネルギー範囲 1.25–5.4 eV での複素誘電関数 $\varepsilon(E)=\varepsilon_1(E)+i\varepsilon_2(E)$スペクトルを測定した。SE 測定は固体の光学定数を決定するための、極めて有効な手段と言える [3)]。この手法が有効であると言えるには多くの理由がある。例えば、材料の複素誘電関数実部と虚部は、複数の測定や KK 変換に頼ることなく、波長ごとに直接的に求めることができる [4)]。また、測定された複素誘電関数スペクトルの解析として、AFM 観測より求められた rms(root-mean-square)値をもとに、有効媒質近似（EMA）を用いてバルクの Zn の複素誘電関数スペクトル、並びに誘電率に関係して光学定数として、複素屈折率 n(E)、消衰係数 k(E)、吸収係数 α(E)を求めた。

SE 測定は下記の条件で測定を行った。

偏光角… 45°
入社角… 70°
測定範囲… 1.25~5.4 eV
温度… 室温

また、AFM 観測はスケール 1×1 μm^2 で行い、表面モフォロジーの他に膜厚を測定し、Fig.2.1 に内蔵されている水晶振動子膜厚計が正しく観測されることの確認を行った。

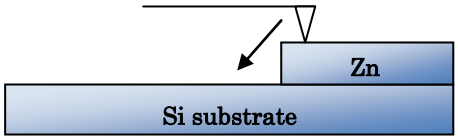


Fig.4.3 AFM を用いた膜厚測定

Fig.4.3 に示すように、Zn 薄膜と Si 基板の境界を測定することで基板に堆積した Zn 薄膜の膜厚を調べた。今回水晶振動子膜厚計で 10 nm と測定された薄膜について SE 測定、AFM 観測を行ったが、Fig.4.3 の方法で膜厚を測定したところ、こちらでも膜厚 10 nm と観測された。したがって、水晶振動子膜厚計が正しいことが確認できた。

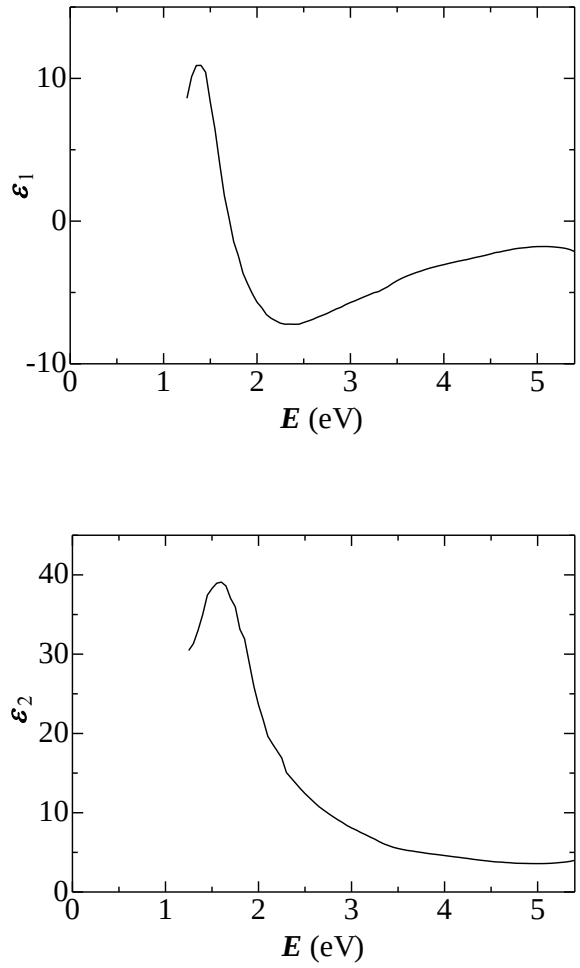


Fig.4.4 Zn 薄膜の SE 測定結果（膜厚: 10 nm）

Fig.4.4 に真空蒸着された Zn 薄膜（膜厚 10 nm）の SE 測定結果を示す。ε_1、ε_2 ともに E=1.5 eV 付近にピークが観測された。

また Fig.4.5 に膜厚の差によるスペクトルの違いを示す例として、膜厚 2 nm と 10 nm の ε_2 の SE 測定結果のスペクトルを示す。

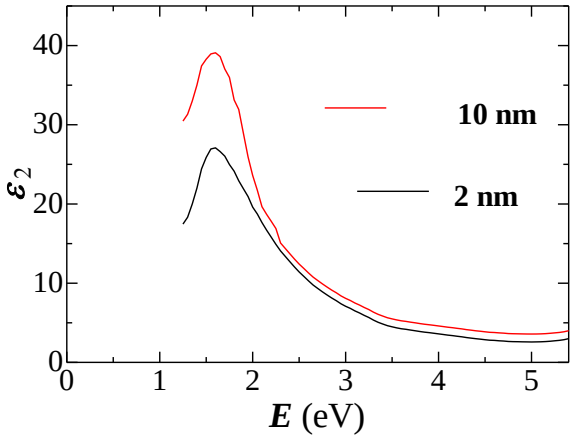


Fig.4.5 膜厚の差によるスペクトル結果例

Fig.4.5 をみると、グラフの形状こそ類似しているものの、ピーク値に大きな差が見られた。これはやはり SE 測定では膜の厚さというものが重要になってくるということを表しているものと言える。

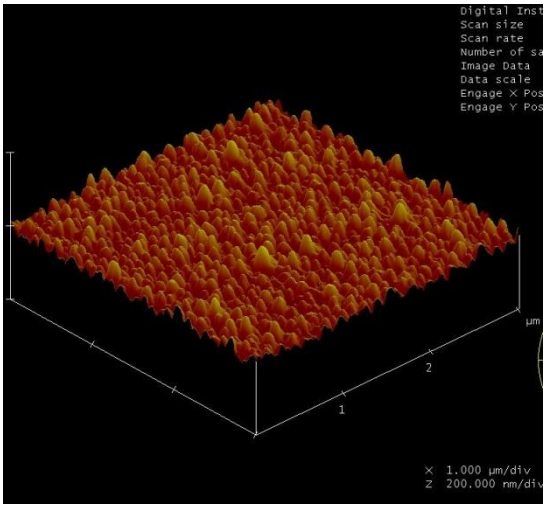


Fig.4.6. Zn 薄膜の AFM 観測結果

Fig.4.6 に真空蒸着された Zn 薄膜 10 nm の 1×1 μm^2 のスケールでの AFM 観測結果を示す。図を見ると、全体的に小さな凹凸は見られるものの、局所的に大きな凹凸は観測されなかった。このことから真空蒸着により均一な Zn 薄膜が形成されていることがわかった。

また試料表面のラフネスを表す rms(root-mean-square)値は、この観測結果から 4.6 nm と得られた。AFM 観測より得られた rms 値はのちに説明する EMA–LRA 解析でのパラメータに用いた。

4-6. フルネルの式を用いた多層膜の解析

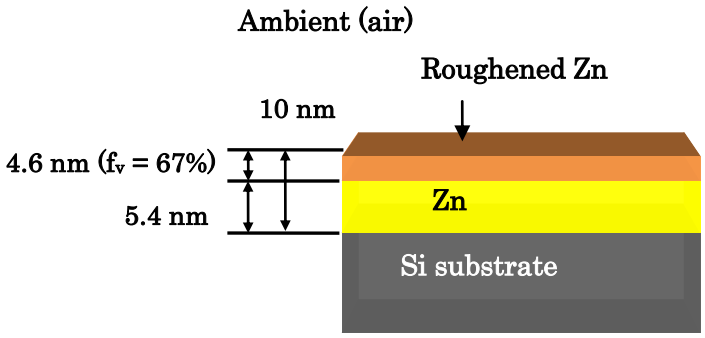


Fig.4.7 解析に用いた多膜層モデル

本研究では、Fig. 4.7 に示すような 4 層モデル(空気/Zn の表面ラフネス/Zn/Si 基板)を仮定してフルネルの式の計算を行った。構造パラメータの数値は、原理で示した線形回帰計算(LRA)での普遍推定量 σ を最小にする時の値とした [5]。表面ラフネスの影響を考慮するため、4 層モデルを仮定した、有効媒質近似(EMA)を用いた。今回の場合、EMA は void、Zn という 2 つの要素を表面に考慮する必要がある。Bruggeman EMA を用いて、以下の 2 式に従って決定することができる [6]。

$$f_{\mathrm{v}}\frac{\varepsilon_{\mathrm{v}}-\varepsilon}{\varepsilon_{\mathrm{v}}+2\varepsilon}+f_{\mathrm{Zn}}\frac{\varepsilon_{\mathrm{Zn}}-\varepsilon}{\varepsilon_{\mathrm{Zn}}+2\varepsilon}=0 \tag{4-1}$$

$$f_{\mathrm{v}}+f_{\mathrm{Zn}}=1 \tag{4-2}$$

ここで、f_i (ε_i)はそれぞれの要素(v=voids と Zn=bulk Zn)の体積分率で ε はここで考慮する有効媒質の誘電関数である。考えられた 4 層モデルのうち、Zn の表面ラフネス層の厚さは AFM 観測より求められた rms 値、また Zn 膜全体の厚さも水晶振動子膜厚計及び AFM 観測により測定した値を元にした。Zn 薄膜の厚さ 10 nm、rms 値 4.6 nm と観測できたことから、この値を固定して EMA 解析を行った。また、表面ラフネスの void 比は 67%とした(Fig. 4.7 参照)。ここで言う void 比とは薄膜のラフネス、つまり凹凸の体積とその凹凸から凹凸までの体積の体積比のことを指す。

4-7. EMA 解析結果

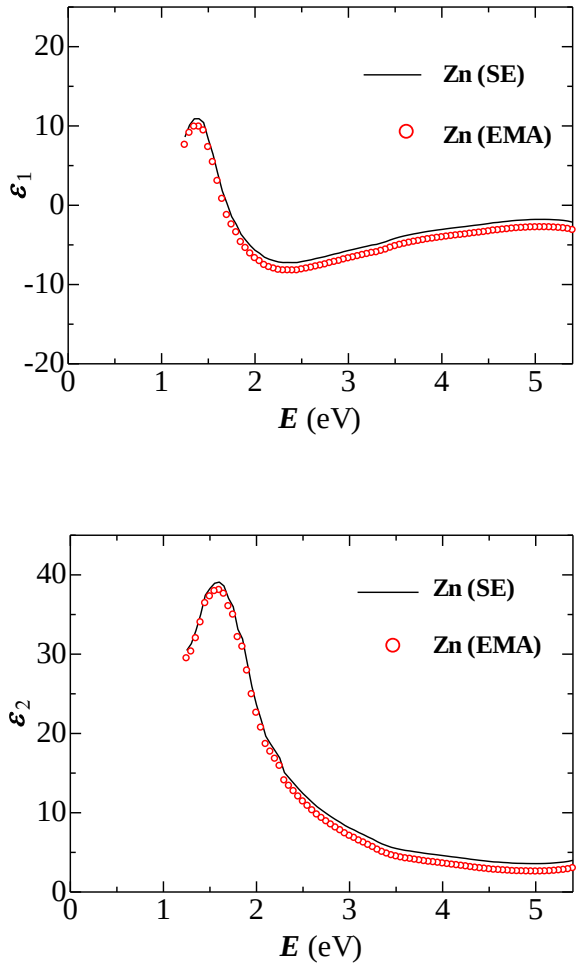


Fig.4.8 EMA 解析結果

Fig.4.8 に実験により得られた SE 測定結果に対する EMA 解析結果を示す。

EMA 解析のパラメータは前節で示したとおり、膜厚 10 nm、rms 値 4.6 nm、void 比 67%で解析を行った。

また、この SE 測定結果と EMA 解析結果をもとに、式(4-1)、(4-2)からバルクの Zn の複素誘電関数スペクトルを算出した。

4-8.　バルク Zn の複素誘電関数スペクトル

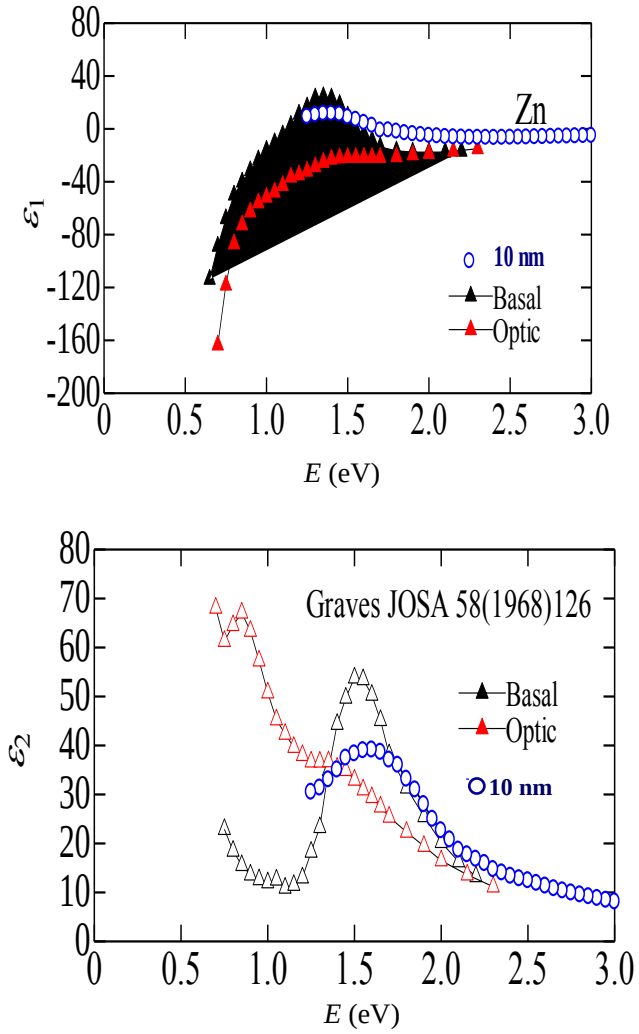


Fig.4.9 真空蒸着された Zn 薄膜の複素誘電関数スペクトル

Fig.4.9 に本研究において得られた SE 測定結果と EMA 解析結果から算出されたバルクの Zn の複素誘電関数スペクトルと、過去に Graves による研究により求められた Zn の複素誘電関数スペクトルを示す[7]。

ε1（実部）においてはあまり違いが見られなかったが、ε2（虚部）ではグラフの形状こそほぼ一致しているが、ピークの値に差が見られた。これはやはり今回の研究により作製された Zn 膜厚が少し薄かったためであると言える。

今後の研究では、Zn 膜厚を作製する際、表面の均一性を保ちながら今までよりも厚い膜を作製すること等が課題に挙げられる。

4-9. $n(E)$, $k(E)$, $\alpha(E)$, $R(E)$ スペクトル

Zn の屈折率 n（E)、消衰係数 $k(E)$、吸収係数 $\alpha(E)$、反射係数 $R(E)$ といった光学定数は複素誘電関数 $\varepsilon(E)=\varepsilon_1(E)+i\varepsilon_2(E)$と密接に関係した定数であるため、今回の研究より簡単に計算することができる。それぞれの光学定数は以下のように計算できる。

$$n(E)=\left(\frac{\left[\varepsilon_1(E)^2+\varepsilon_2(E)^2\right]^{1/2}+\varepsilon_1(E)}{2}\right)^{1/2} \tag{4-3}$$

$$k(E)=\left(\frac{\left[\varepsilon_1(E)^2+\varepsilon_2(E)^2\right]^{1/2}-\varepsilon_1(E)}{2}\right)^{1/2} \tag{4-4}$$

$$\alpha(E)=\frac{4\pi}{\lambda}k(E) \tag{4-5}$$

$$R(E)=\frac{[n(E)-1]^2+k(E)^2}{[n(E)+1]^2+k(E)^2} \tag{4-6}$$

上式でのλは真空での波長である。

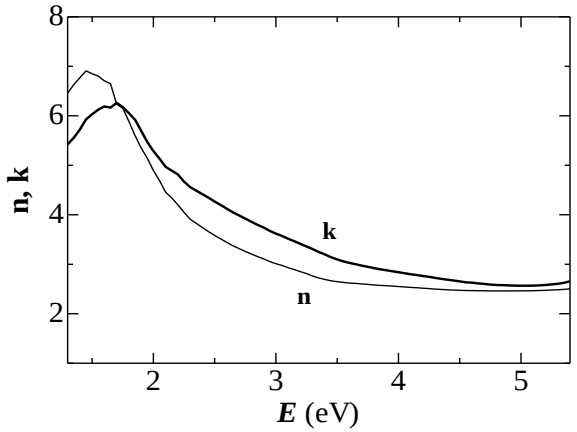


Fig.4.10 真空蒸着された Zn 薄膜の光学定数

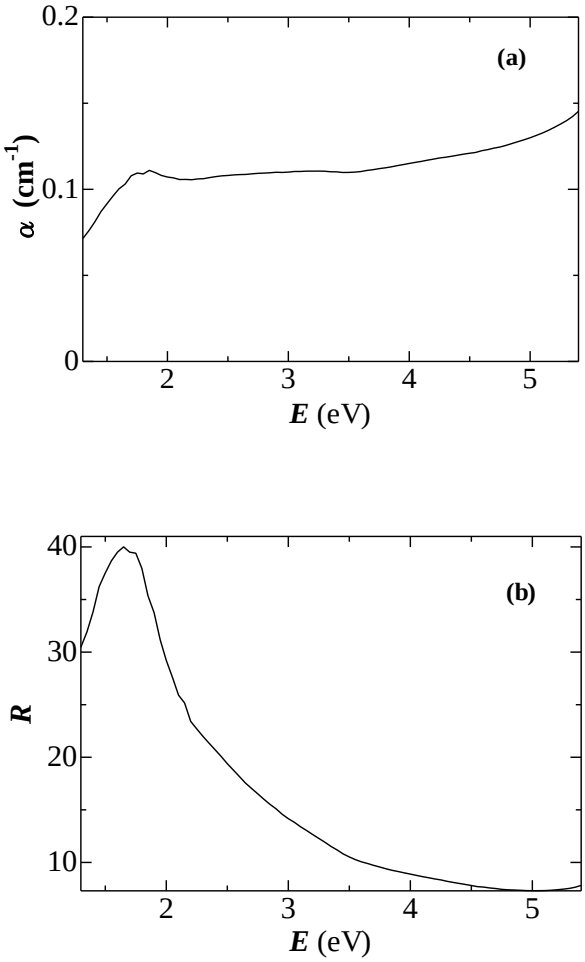


Fig.4.11 Zn 薄膜の(a)吸収係数及び(b)反射率

Fig.4.10 に真空蒸着された Zn 薄膜の光学定数である屈折率 *n (E)*、消衰係数 *k (E)*を示す。また Fig.4.11(a)に Zn 薄膜の吸収係数、(b)に反射率を示す。これら値は、上記の式(4-3)、(4-4)、(4-5)、(4-6)を用いて導きだしたものである。

式を見てわかるように、これら光学定数及び吸収係数、反射率は複素誘電関数と密接な関係であるため今後も実験回数を増やして SE 測定を行っていくこと、また本研究で用いた分光エリプソメトリー測定器よりも更に精度の高い測定器を用いて測定し結果比較を行っていくことが必要である。

また、図を見ると各パラメータ共、低エネルギー側（主に 2 eV 以降）で値が減少している傾向が見られた。こちらも複素誘電関数に密接に関係している結果であると考えられるが、今後は更に広範囲で測定可能な分光エリプソメトリー測定器を用いることにより、更に低エネルギー側の値を測定していくことが今後の課題に挙げられる。

【参考文献】

1) 株式会社アルバック水晶振動子成膜コントローラ CRTM-6000 取扱説明書

2) 大塚電子株式会社 【入門】分光法による膜厚解析

3) S. Adachi, *Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors: Numerical Data and Graphical Information* (Kluwer Academic, Boston, 1999).

4) D. E. Aspnes, in *Optical Properties of Solids: New Developments*, edited by B. O. Seraphine (North-Holland, Amsterdam, 1976), p. 799.

5) R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and polarized Light* (North-Holland, Amsterdam, 1977).

6) M. Erman, J. B. Theeten, P. Chambon, S. M. Kelso, and D. E. Aspnes, J. Appl. Phys. **56**, 2664 (1984).

7) J.Opt.Soc.Am Graves **58,**128 (1968).

第５章　Bi 薄膜の光学特性評価

5-1.　基板洗浄及び粒状 Bi の酸化膜除去

第４章の 4-1 同様、Bi 薄膜を作製する基板には埃や油脂が付着している可能性があるため、超音波脱脂洗浄を行った。また薄膜作製に用いた粒状 Bi は通常、表面に酸化膜が形成されているため、蒸着を行う前にフッ酸（HF）により表面の酸化膜除去を行った。

基板洗浄、酸化膜除去は以下の手順で行った。

a）トリクロロエチレンで 10 分間、超音波脱脂洗浄を行う。
b）アセトンで 10 分間、超音波脱脂洗浄を行う。
c）メタノールで 10 分間、超音波脱脂洗浄を行う。
d）フッ酸で 1 分間、Bi の酸化膜除去を行う。

5-2.　実験手順

以下の手順で試料作製及び各測定を行った。

（ｉ）Bi 薄膜の光学定数測定

(1) 上記(a)~(d)の順で基板の超音波脱脂洗浄、Bi の酸化膜除去を行う。
(2) 超音波脱脂洗浄した基板を Fig2.1 の装置内部に取り付ける。
(3) 酸化膜除去した Bi を Fig2.1 の蒸発源に配置する。
(4) 真空装置内部を真空引きし、真空状態にする。
(5) 付属の膜厚計（株式会社アルバック社製 CRTM-6000）の各パラメータを Bi のパラメータにセットする [1)]。
(6) 装置内部が真空状態になったら、電流を徐々に印加し、Bi を蒸着させ、薄膜を作製する。
(7) 作製した薄膜を SE 測定し、仮の複素誘電関数及び屈折率、消衰係数等、光学定数を決める。
(8) AFM 観測により、試料表面のラフネスを表す rms(root-mean-square)値を測定する。
(9) SE 測定により得られた複素誘電関数の値と薄膜の膜厚、AFM 観測で得られた rms 値を用いて、EMA 解析を行う。
(10) SE 測定と EMA 解析により得られたデータからバルクの Bi の光学定数を求める。

（ⅱ）発光素子への応用

(1) （ⅰ）の(1)~(6)まで同様の作業を行う。

(2) 作製した Bi 薄膜を HF 溶液と H_2O_2 溶液の混合液に浸水させ､表面をエッチングする。（エッチングはゼロバイアスフォトエッチング法、ステインエッチング法の２種類を行った。）

(3) エッチングした試料を PL 測定し、発光スペクトルを観測する。

(4) 発光が確認できた試料は光学顕微鏡、及び SEM にて試料表面の様子や断面の様子について調べる。

Table5.1 （ⅰ）試料作製条件

基板	P 型 Si(100)
基板サイズ	1×1 cm
蒸着材料	Bi（純度 99.99 %）
蒸発源	タングステン(W)ボート
真空度	5×10^{-6} torr
基板から蒸発源間の距離	約 19 cm
Bi 膜厚	20 nm
Density	9.78 g/cm^3
Z-RATIO	0.79

Table5.2 （ⅱ）試料作製条件

基板	N 型 Si(100)
基板サイズ	2×2 cm
蒸着材料	Bi（純度 99.99 %）
蒸発源	タングステン(W)ボート
真空度	5×10^{-6} torr
基板から蒸発源間の距離	約 19 cm
Bi 膜厚	50 nm
Density	9.78 g/cm^3
Z-RATIO	0.79

5-3. SE 測定結果及び AFM 観測結果

第 4 章同様、分光エリプソメトリー(Spectroscopic Ellipsometry : SE)測定により室温でエネルギー範囲 1.25–5.4 eV での複素誘電関数 $\varepsilon(E)=\varepsilon_1(E)+i\varepsilon_2(E)$スペクトルを測定した。また、測定された複素誘電関数スペクトルの解析として、AFM 観測より求められた rms(root-mean-square)値をもとに、有効媒質近似（EMA）を用いてバルクの Bi の複素誘電関数スペクトル、並びに誘電率に関係して光学定数として、複素屈折率 n(E)、消衰係数 k(E)、吸収係数 α(E)を求めた。

SE 測定は第 4 章同様下記の条件で測定を行った。

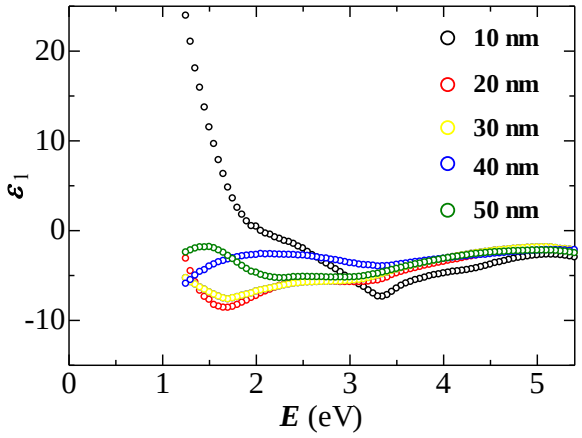
偏光角… 45°
入社角… 70°
測定範囲… 1.25~5.4 eV
温度… 室温

また、Bi では蒸着により膜厚 10 nm、20 nm、30 nm、40 nm、50 nm、の薄膜を作製し、SE 測定、及び AFM 観測を行い結果の比較をした。そして誘電率の良い膜厚に着目し、解析をしていくという手順で実験を行った。

蒸着を行う際には作製した薄膜の均一性というものを重要に考えたため、どの試料においても蒸着レートを 1.2 nm/min に保って蒸着していくことを心がけて薄膜作製を行った。

AFM に関しては第 4 章同様、Fig.4.3 に示すように膜と基板の境界を測定することにより堆積した膜厚の測定にも用いた。膜厚測定は 10 nm、20 nm、30 nm の試料で行った。どの試料においても水晶振動子膜厚計と同じ膜厚が観測されたため、水晶振動子膜厚計の正確さが確認できたといえる。

Fig.5.1 に各膜厚での SE 測定結果、Fig.5.2 に AFM 観測により得られた各膜厚での表面ラフネスを表す rms 値、Fig.5.3 に膜厚 20 nm の場合の AFM 観測結果（表面モフォロジー）を示す。また、第 7 章の付録に、各膜厚での AFM 観測結果（表面モフォロジー）を示す。



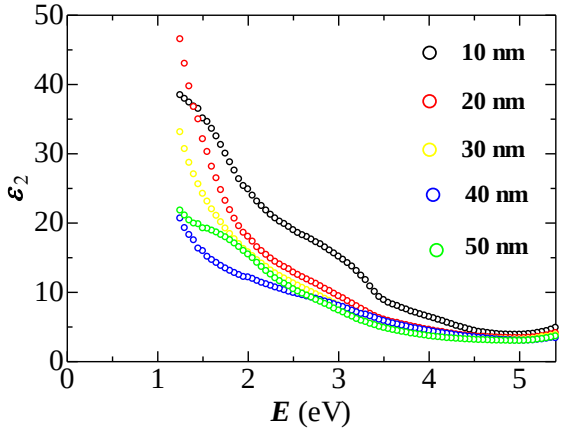


Fig.5.1 各膜厚での SE 測定結果

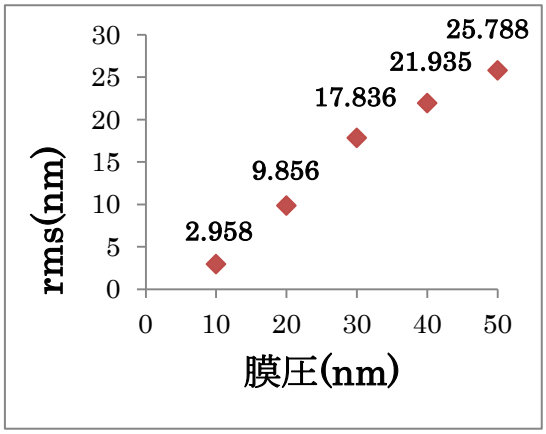


Fig.5.2 各膜厚での rms 値

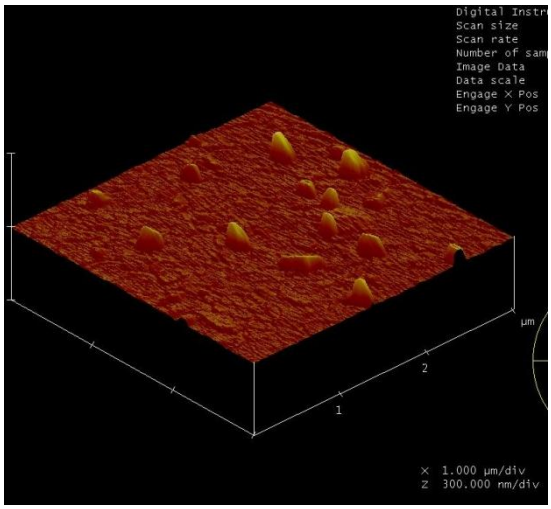


Fig.5.3 AFM 観測結果（膜厚 20 nm）

Fig.5.1 を見ると、膜厚 10 nm の場合のみ他の膜厚のグラフと形状が少し違っている様子が確認できる。これは、膜厚が他の膜厚に比べて薄いこともあり、分光器から出た光が膜を通過して基板に達してしまい、少なからず基板の影響を受けたためではないかと言える。

また ε_2 の測定結果を見ると膜厚が増えるにつれ、誘電率の値が減少している傾向が見られた。Fig.5.2 を見ると膜厚が増えるにつれ、表面ラフネスの値 rms 値も比例して高くなっている。そのため、膜厚が増えるにつれ、基板表面の状態が悪くなり、誘電率に影響を及ぼしたのではないかと予想される。

Fig.5.3 を見ると、部分的な凹凸は現れているが、それを除くと蒸着により均一性のある Bi 薄膜が作製できていると確認できる。またこの凹凸に関しても、凹凸が部分的であることやその大きさから、ラフネス以外にも埃や小さいゴミ等が影響しているのではないかと言える。試料表面のラフネスを表す rms 値はこの結果から 9.856 nm と観測された。

以上のデータより、今回の研究では膜厚 20 nm の Bi 薄膜に対して EMA 解析を行い、バルクの Bi の複素誘電関数スペクトル、及び関連する光学定数を求めていくことにした。

5.4. フルネルの式を用いた多層膜の解析

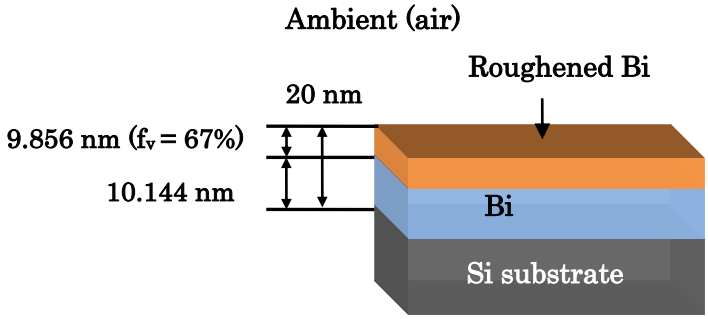


Fig.5.4 解析に用いた多膜層モデル

第 4 章同様に、本研究では、Fig. 5.4 に示すような 4 層モデル(空気/Bi の表面ラフネス/Bi/Si 基板)を仮定してフルネルの式の計算を行った。構造パラメータの数値は、原理で示した線形回帰計算(LRA)での普遍推定量 σ を最小にする時の値とした [2)]。表面ラフネスの影響を考慮するため、4 層モデルを仮定した、有効媒質近似(EMA)を用いた。今回の場合、EMA は void、Zn という 2 つの要素を表面に考慮する必要がある。Bruggeman EMA を用いて、以下の 2 式に従って決定することができる [3)]。

$$f_{\mathrm{v}}\frac{\varepsilon_{\mathrm{v}}-\varepsilon}{\varepsilon_{\mathrm{v}}+2\varepsilon}+f_{\mathrm{Bi}}\frac{\varepsilon_{\mathrm{Bi}}-\varepsilon}{\varepsilon_{\mathrm{Bi}}+2\varepsilon}=0 \tag{5-1}$$

$$f_{\mathrm{v}}+f_{\mathrm{Bi}}=1 \tag{5-2}$$

ここで、f_i (ε_i)はそれぞれの要素(v=voids と Bi=bulk Bi)の体積分率で ε はここで考慮する有効媒質の誘電関数である。考えられた 4 層モデルのうち、Bi の表面ラフネス層の厚さは AFM 観測より求められた rms 値、また Zn 膜全体の厚さも水晶振動子膜厚計及び AFM 観測により測定した値を元にした。Bi 薄膜の厚さ 20 nm、rms 値 9.856 nm と観測できたことから、この値を固定して EMA 解析を行った。また、表面ラフネスの void 比は 67%とした(Fig. 5.4 参照)。ここで言う void 比とは薄膜のラフネス、つまり凹凸の体積とその凹凸から凹凸までの体積の体積比のことを指す。

5-5　EMA 解析結果

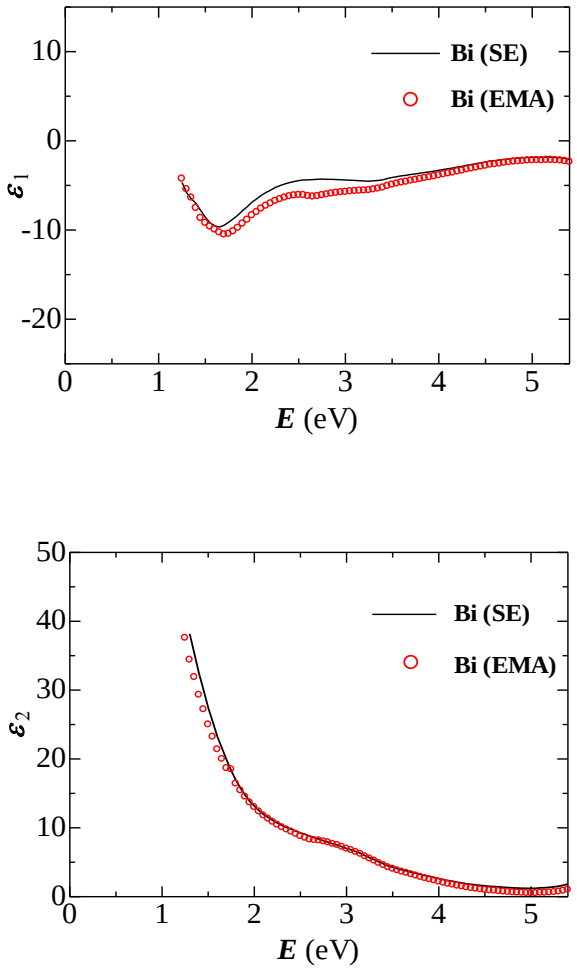


Fig.5.5 EMA 解析結果

Fig.5.5 に実験により得られた SE 測定結果に対する EMA 解析結果を示す。

EMA 解析のパラメータは前節で示したとおり、膜厚 20 nm、rms 値 9.856 nm、void 比 67%で解析を行った。

また、この SE 測定結果と EMA 解析結果をもとに、式(5-1)、(5-2)からバルクの Bi の複素誘電関数を算出した。

5-6. バルク Bi の複素誘電関数スペクトル

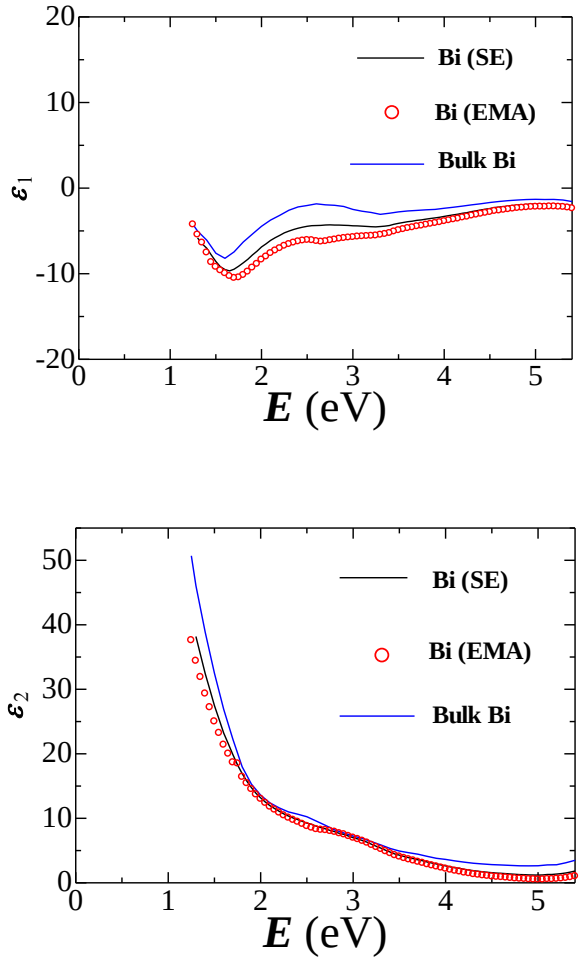


Fig.5.6 真空蒸着された Bi 薄膜の複素誘電関数スペクトル

Fig.5.6 に真空蒸着された Bi 薄膜のバルクの複素誘電関数スペクトルを示す。

これをみると ε 1、ε 2 共に SE 測定により得られたデータと算出されたバルクのデータがほぼ近似していることがわかる。これは真空蒸着により均一性のある薄膜が作製されたためであると言える。

また、ε 1 では 1.5 eV より低エネルギー側で、ε 2 では低エネルギー側になるにつれ値が上昇している結果となった。特に、ε 2 では低エネルギー側で極端な上昇傾向が見られるので、今後は本研究で用いた分光エリプソメトリーよりも広範囲で測定可能な装置による測定を行うこと等が課題として挙げられる。

5-7.　*n(E), k(E), α(E), R(E)*スペクトル

Bi の屈折率 $n(E)$、消衰係数 $k(E)$、吸収係数 $\alpha(E)$ 、反射係数 $R(E)$といった光学定数は複素誘電関数 $\varepsilon(E)=\varepsilon_1(E)+i\varepsilon_2(E)$と密接に関係した定数であるため、今回の研究より簡単に計算することができる。それぞれの光学定数は以下のように計算できる。

$$n(E)=\left(\frac{\left[\varepsilon_1(E)^2+\varepsilon_2(E)^2\right]^{1/2}+\varepsilon_1(E)}{2}\right)^{1/2} \tag{5-3}$$

$$k(E)=\left(\frac{\left[\varepsilon_1(E)^2+\varepsilon_2(E)^2\right]^{1/2}-\varepsilon_1(E)}{2}\right)^{1/2} \tag{5-4}$$

$$\alpha(E)=\frac{4\pi}{\lambda}k(E) \tag{5-5}$$

$$R(E)=\frac{[n(E)-1]^2+k(E)^2}{[n(E)+1]^2+k(E)^2} \tag{5-6}$$

上式でのλは真空での波長である。

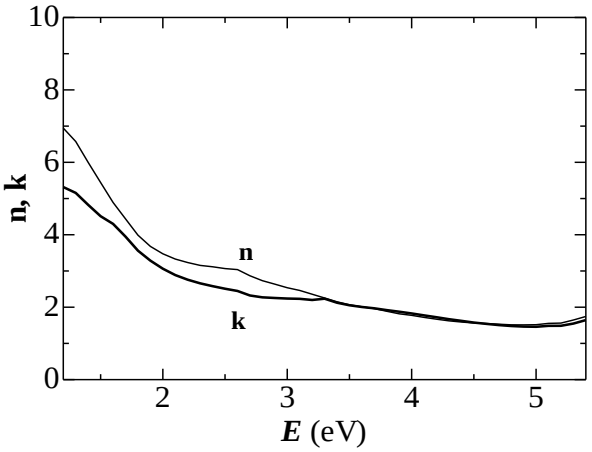


Fig.5.7 真空蒸着された Bi 薄膜の光学定数

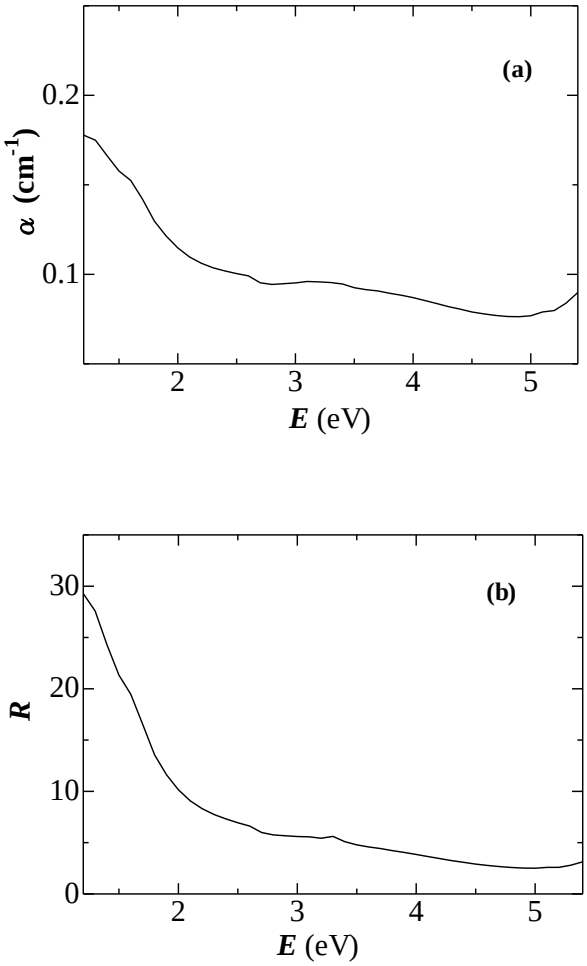


Fig.5.8 Bi 薄膜の(a)吸収係数及び(b)反射率

Fig.5.7 に真空蒸着された Bi 薄膜の光学定数である屈折率 *n (E)*、消衰係数 *k (E)*を示す。また Fig.5.8(a)に Zn 薄膜の吸収係数、(b)に反射率を示す。これら値は、上記の式(5-3)、(5-4)、(5-5)、(5-6)を用いて導きだしたものである。

n(E)、*k(E)*、*α(E)*、*R(E)*の全てのスペクトルについて、高エネルギー側から低エネルギー側に移行するにつれスペクトルが上昇し、2 eV 以降からは上昇が目立つ結果が見られた。吸収係数については複素誘電関数 ε_2 が吸収の量を表しているため[4)]、ε_2 のスペクトルの上昇に比例して上昇したものではないかと思われる。またその他のパラメータのスペクトルに関しても、上記の式からわかるように、複素誘電関数と密接な関係にあるためにこのような結果になったのではないかと言えるが、今後はより広範囲で測定可能な分光エリプソメトリー器で測定することにより、更に低エネルギー側でのスペクトルの結果を求め、比較をしていくことが大変重要である。

5-8. ステインエッチング法及びゼロバイアスフォトエッチング法

Bi という元素の半導体デバイス分野への応用を考える上で、本研究では発光デバイス分野への応用という観点に着目し研究を行った。その理由としては、構造特性等の研究は過去にも行われているが[5)]、発光デバイス分野の研究は過去にほとんど例がないことも１つである。またその他にも、本研究室では発光デバイス分野の研究が盛んに行われているため、必要な薬品や発光を測定する装置等が研究室に備わっているというメリットを活かせると考えたためである。

本研究では真空蒸着により作製した Bi 薄膜のエッチング法として、ステインエッチング法とゼロバイアスフォトエッチング法の２種類の方法で試料表面をエッチングし、発光特性を調べた。

以下に本研究で行った２つのエッチング法のエッチング条件を示す。

・ステインエッチング法

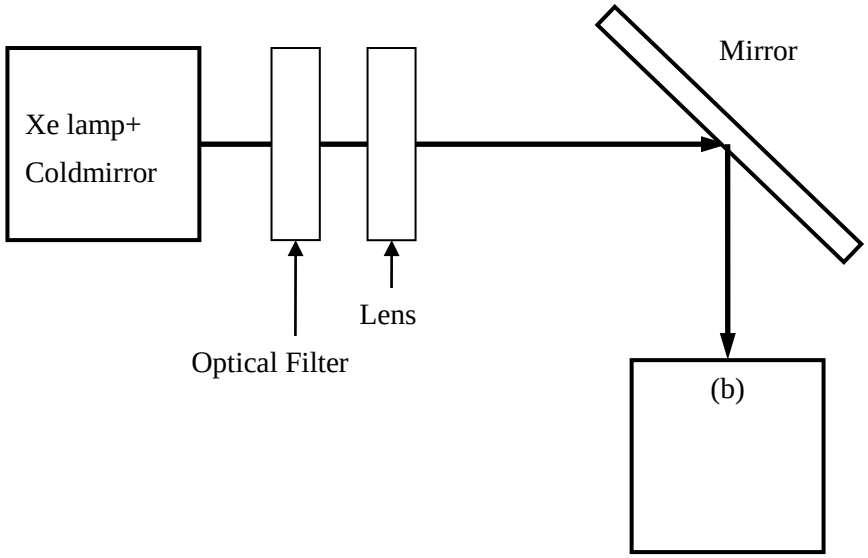
Bi 膜厚… 50 nm
基板… N 型 Si（100）
基板サイズ… 1×1 cm
エッチング時間… 10 min
HF 溶液（50 %）… 20 ml
H_2O_2 溶液（35 %）… 2.5 ml

・ゼロバイアスフォトエッチング法

Bi 膜厚… 50 nm
基板… N 型 Si（100）
基板サイズ… 2×2 cm
エッチング時間… 1 min
HF 溶液（50 %）… 20 ml
H_2O_2 溶液（35 %）… 2.5 ml
電流値… 35 mA

Fig.5.9(a),(b)にゼロバイアスフォトエッチング法の系と槽の構成を示す。

(a)



(b)

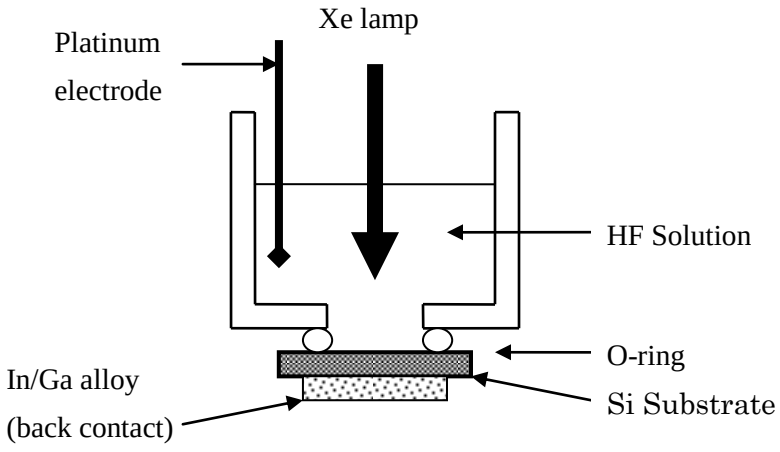


Fig.5.9 ゼロバイアスフォトエッチング法の(a)系（側面図）(b)槽の構成

5-9. PL 測定結果

２種類のエッチング法で試料表面をエッチングした試料の PL 測定結果を以下に示す。

尚、今回は Bi 薄膜が形成されていることによる発光特性を調べるため、蒸着を行っていない Si 基板（N 型）にもエッチングをして多孔質 Si の作製を試み、測定結果、観測結果の比較を行った。ゼロバイアスフォトエッチング法により多孔質 Si を作製する方法は本研究以外にも多く利用されている方法である。

Si 基板はあらかじめ超音波脱脂洗浄を行ってから使用した。

Table 5.3 各条件での発光の有無と強さ

	発光の有無	発光の強さ
Si (photo etching)	有	強
Si (stain etching)	無	-
Bi (photo etching)	有	強
Bi (stain etching)	有	弱

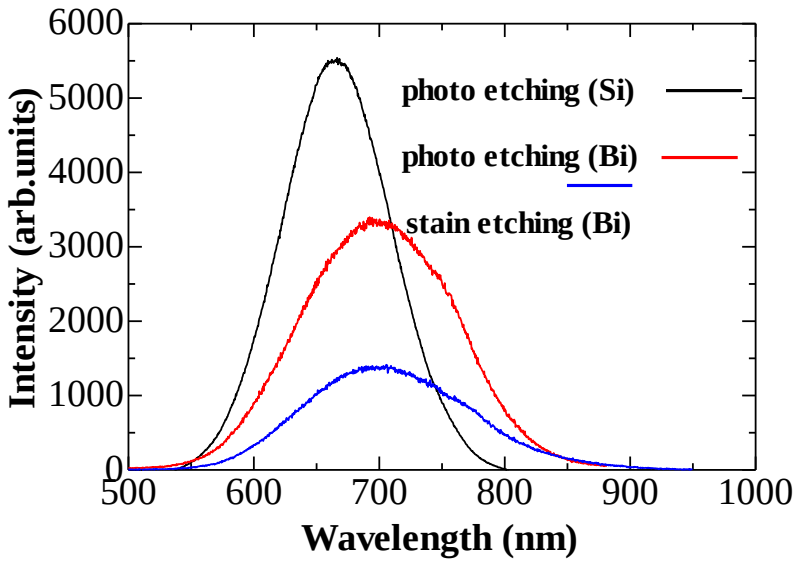


Fig.5.10 各条件での発光スペクトル

Table5.3 に各条件でエッチングした試料の発光の有無と強さを、Fig.5.10 に発光が確認できた試料の発光スペクトルを示す。Table5.3 をみてわかるように、Bi 薄膜が表面に形成されている場合では発光の強さには差があるが、ゼロバイアスフォトエッチング法、ステインエッチング法共に発光を確認できた。一方、Bi 薄膜が表面に形成されていない Si 基板の場合ではゼロバイアスフォトエッチング法のみ発光が確認でき、ステインエッチング法では発光が見られなかった。このことから、Bi 薄膜が発光に何らかの影響を与えていることがわかる。また Fig.5.10 を見ても、発光の強さには全て差があるが、Si 基板のみの試料と Bi 薄膜が形成されている試料とでは発光スペクトルのピーク波長、スペクトルの半値幅に明らかな違いが確認できた。Bi 薄膜の試料においてはスペクトルのピーク波長及び半値幅がほぼ一致しているため、このことからも Bi 薄膜が発光に何らかの影響を与えていると言える。

以上の点から、Bi 薄膜がどのような影響を与えているのかを調べるため、発光した全ての試料において光学顕微鏡観測を行い試料表面の様子を観測した。また、第 7 章の付録に SEM による試料表面の観測結果、試料断面の観測結果を示す。

5-10. 光学顕微鏡観測結果

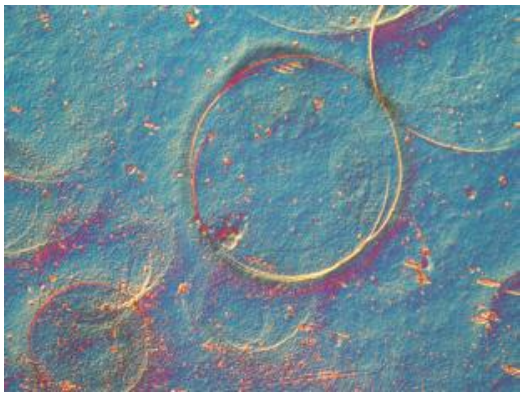
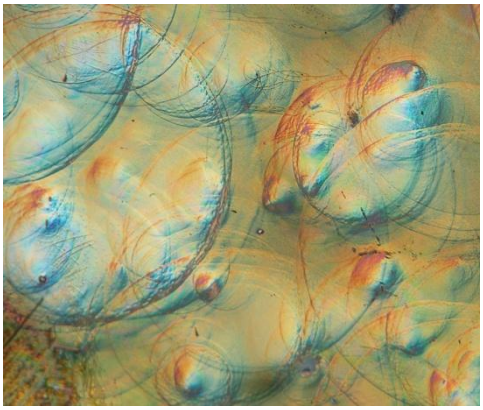


Fig.5.11 多孔質シリコン観測結果例

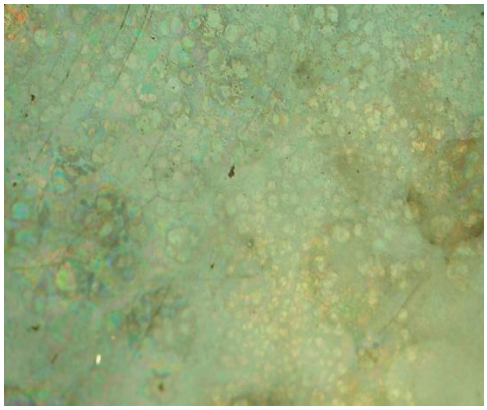
以下に今回の研究で発光が確認できた試料の光学顕微鏡観測結果を示す。

光学顕微鏡観測は全て倍率 100 倍で観測を行った。

Fig.5.11 は過去に当研究室で別方法により作製された多孔質 Si の光学顕微鏡観測結果である[6)]。この結果と今回作製した多孔質 Si の観測結果を、Bi 薄膜が形成されている場合の観測結果と比較することで、Bi 薄膜が与える影響を調べる目的で研究を行った。



(a) Si (photo etching)



(b) Bi (photo etching)

(c) Bi (stain etching)

Fig.5.12 光学顕微鏡観測結果

Fig.5.12 に今回研究により発光が確認できた試料の光学顕微鏡観測結果を示す。

(a)は超音波脱脂洗浄した Si 基板にゼロバイアスフォトエッチングし、多孔質 Si の作製を試みた試料の観測結果である。(b)は表面に Bi 薄膜が形成されている試料にゼロバイアスフォトエッチングを、(c)はステインエッチングをした試料の観測結果である。

(b)の図と(a)の図、及び Fig.5.11 を比較してみると孔の大きさに明らかな違いが見られた。(a)及び Fig.5.11 の図では比較的大きな孔が所々に見えるのに対し、(b)の図では極端に小さな孔が表面全体に現れている様子がわかる。また、(c)の図でも少し見にくくなっているが、(b)と同様に小さな孔が確認できた。このことから、この孔の大きさの差が発光に影響を与え、ピーク波長の違いとなって PL 測定結果に現れたものと言える。また、(b)、(c)の図では表面が比較的青みがかった様子が確認できるが、これは Bi は蒼鉛とも呼ばれていることから、蒸着した Bi 薄膜の色が観測された結果ではないかと言える[7)]。そのため、ステインエッチングをした(c)の図の方がその青さが際立って観測されたのではないかと考えられる。

【参考文献】

1) 株式会社アルバック水晶振動子成膜コントローラ CRTM-6000 取扱説明書

2) 大塚電子株式会社 【入門】分光法による膜厚解析

3) S. Adachi, *Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors: Numerical Data and Graphical Information* (Kluwer Academic, Boston, 1999).

4) J.A.Woollam Japan Ellipsometry Solutions

5) J. Phys. Soc. Jpn. 77, No. 1 (2008) 014701

6) J. Phys. D: Appl. Phys. **39** (2006) 4572–4577

7) M. Yamamoto, and J. Watanabe, Sci. Rep. Res. Insts. Tohoku Univ., 3A, 165 (1951).

第 6 章　結論

6-1.　Zn の光学特性評価

本研究では、真空蒸着法により Si 基板上に Zn 薄膜を作製すること、その作製した Zn 薄膜を分光エリプソメトリー（SE）測定、AFM 観測し、得られたデータを基に EMA 解析を行いバルクの Zn の複素誘電関数及び、関連する光学定数を求めることを目的として研究を行った。

研究当初は Zn の粉末、粒を用いて薄膜作製を試みたが膜厚、膜の質という点から良い薄膜を作製することができなかった。そこで Cu-Zn を用いての蒸着により、Zn 薄膜の作製を行った。結果として、銅の混入も観測されず、表面のラフネスも少ない均一性のある 10 nm の Zn 薄膜を作製することに成功した。複素誘電関数測定に関しては、作製された 10 nm の Zn 薄膜の SE 測定結果を EMA により解析し、バルクの Zn の複素誘電関数を求め、過去の文献値との比較を行った。また、バルクの Zn の複素誘電関数結果から、関連する光学定数である複素屈折率 $n(E)$と消衰係数 $k(E)$及び吸収係数 $\alpha(E)$と反射率 $R(E)$を算出することができた。

今後の課題としては、均一性のある Zn 薄膜の作製には成功したが、10 nm という比較的薄い薄膜となってしまった。そのため、今回よりも厚い膜を作製し、文献値との比較を行うこと、また、本研究で用いた分光エリプソメトリー器よりも広範囲で測定可能なものを使用し、1.25 eV よりも更に低エネルギー側の複素誘電関数や光学定数を求めること等が挙げられる。

6-2.　Bi の光学特性評価

本研究では、真空蒸着法により Si 基板上に Bi 薄膜を作製すること、そして作製した Bi 薄膜を SE 測定、AFM 観測し、得られたデータを基に EMA 解析を行い、バルクの Bi の複素誘電関数及び、関連する光学定数を求めることと、作製した Bi 薄膜を HF、H_2O_2 の混合液によりステインエッチング及びゼロバイアスフォトエッチングの 2 種類の方法でエッチングした試料の発光確認を行うことにより発光素子への応用を考えることを目的として研究を行った。

真空蒸着法により膜厚 10 nm、20 nm、30 nm 、40 nm 、50 nm の Bi 薄膜を作製することに成功した。そしてその中から SE 測定結果と AFM 観測結果を考慮し、膜厚 20 nm の Bi 薄膜に着目し EMA 解析を行いバルクの Bi の複素誘電関数を求めた。また、バルクの Bi の複素誘電関数結果から、関連する光学定数である複素屈折率 $n(E)$と消衰係数 $k(E)$及び吸収係数 $\alpha(E)$と反射率 $R(E)$を算出することができた。また発光素子への応用に関しては、膜厚 50 nm の Bi 薄膜に対し 2 種類のエッチング法によりエッチングを行い発光が確認できる試料の作製に成功した。それに関連して、Si 基板にも 2 種類のエッチング法を行い、PL

測定、光学顕微鏡観測、SEM 観測を行うことで Bi 薄膜が基板表面に形成されている場合とそうでない場合との結果比較を行い、Bi が発光に与える影響についての考察を行った。その結果、Bi 薄膜が表面に形成されている場合では 2 種類のエッチング法とも発光をかくにんできたことに対し、Si 基板のみのものではステインエッチング法では発光が確認されなかった。また光学顕微鏡観測結果から、Si 基板のみのものと Bi 薄膜が形成されている場合とでは表面に現れる孔の大きさに明らかな違いを確認することができたため、Bi 薄膜が与える影響について確認することができた。

今後の課題としては、複素誘電関数 ε_2 では低エネルギー側に波長が移行するにつれ、更に値が上昇傾向にあるので、本研究で分光エリプソメトリー器よりも広範囲で測定可能なものを使用し、1.25 eV よりも更に低エネルギー側の結果を確認することや、エッチングの条件には限りなく様々なパターンが考えられるため、条件を再思考し、今回の発光確認試料よりも更に発光の強い試料を作製すること等が挙げられる。

第７章　付録

7-1.　真空度時間変化

本研究では蒸着により薄膜を作製するため、装置内部を真空状態にして実験を行ってきた。その理由は第２章の作製原理でも述べたが、その中でも特に重要な理由として、大気圧の様に蒸着材料以外の気体分子が沢山ある状態では気体分子に邪魔をされて蒸発した蒸着材料は、基板に安定して到達することができないが、真空状態では気体分子に影響されずに安定して薄膜を形成することができる、ということが挙げられる[1)]。

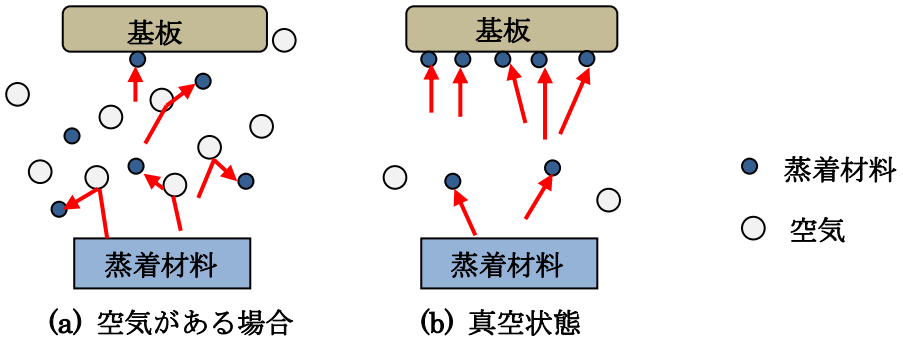


Fig.7.1 大気圧と真空の違い

Fig.7.1 に大気圧状態と真空状態で蒸着を行う際の違いを示す。(a)のように空気がある場合では蒸発した蒸着材料が空気に邪魔をされて、基板に安定して到達することができない。しかし、(b)のような真空状態で蒸着を行うと、蒸発した蒸着材料が安定して基板に到達し、均一性のある薄膜を作製することができる。

一般に 100 Pa 以上の圧力範囲にある状態を真空状態と呼ぶが、本研究ではそれよりも真空度の高い状態である圧力範囲 0.1~10^{-5} Pa の間の高真空状態で実験を行った。

真空度は実験を行う日の気温や湿度等に影響を受けるが、本研究で用いた真空蒸着装置で実験を行ってきた際の真空度の時間変化例を Fig.7.2 、Table.7.1 に示す。

尚、本研究では Pa ではなく torr 表記で実験を進めてきたため、グラフ、表共に torr 表記となっている。

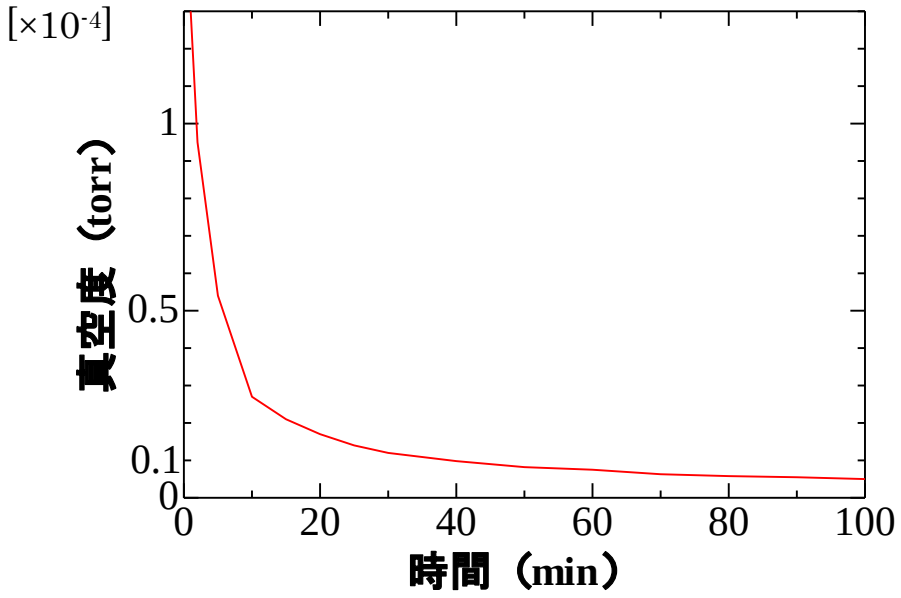


Fig.7.2 真空度時間変化例

Table.7.1 真空度時間変化例

時間(min)	真空度(torr)
1	1.30E-04
2	9.50E-05
5	5.40E-05
10	2.70E-05
15	2.10E-05
20	1.70E-05
25	1.40E-05
30	1.20E-05
40	9.80E-06
50	8.20E-06
60	7.50E-06
70	6.30E-06
80	5.80E-06
90	5.50E-06
100	5.00E-06

7-2. XPS 測定結果

第 4 章で Cu-Zn を蒸着し、Zn 薄膜を作製した際、銅が薄膜に混入されていないことを証明するために EPMA 測定結果を示した。この節では EPMA の他に、XPS を用いての測定も行ったのでその結果を示す。

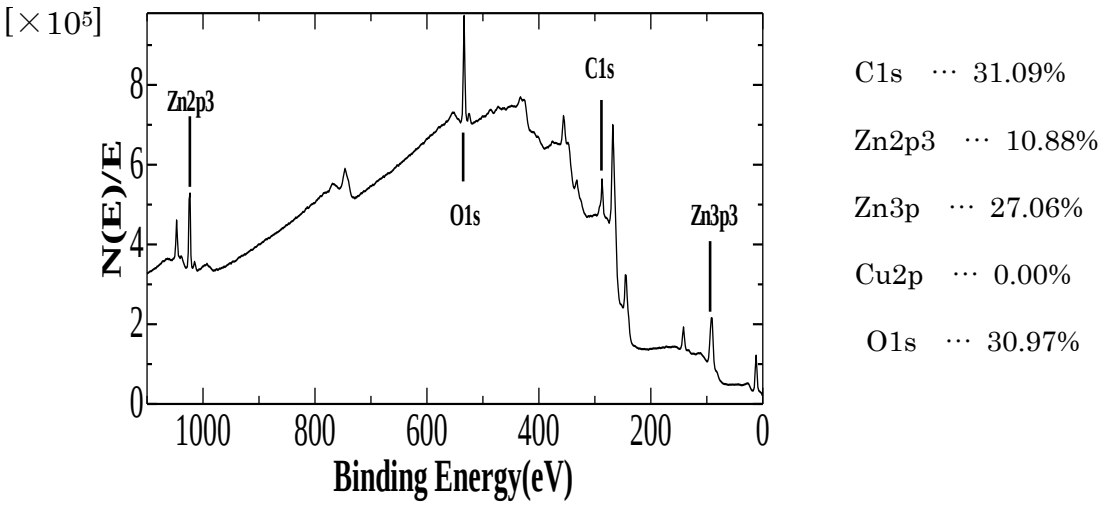


Fig.7.3 XPS 測定結果

Fig.7.3 に Cu-Zn を蒸着し、Zn 薄膜を作製した試料の XPS 測定結果を示す。

上記の結果からも Cu は観測されなかった。このため、EPMA 測定結果も含め、本研究で Cu-Zn を蒸着することにより作製した Zn 薄膜には Cu が混入していないことが再確認できたと言える。

7-3. XRD 測定結果

Bi に関して、結晶系及び結晶構造を調べるために XRD 測定を行った。

以下に測定結果を示す。

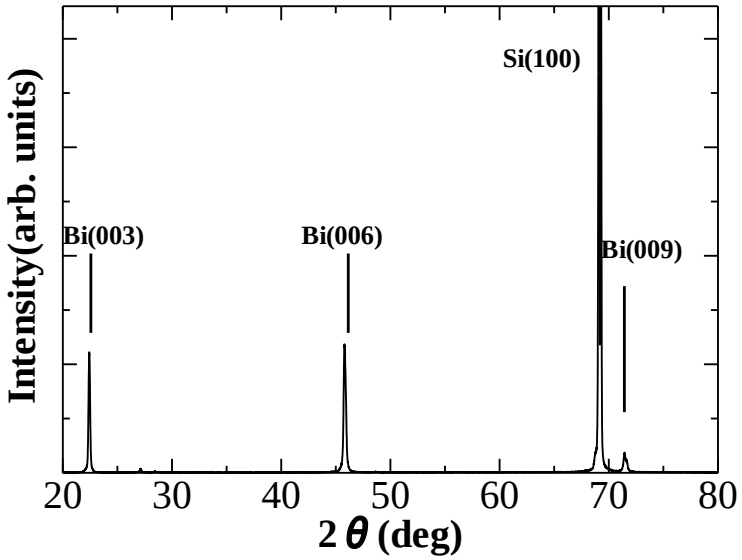
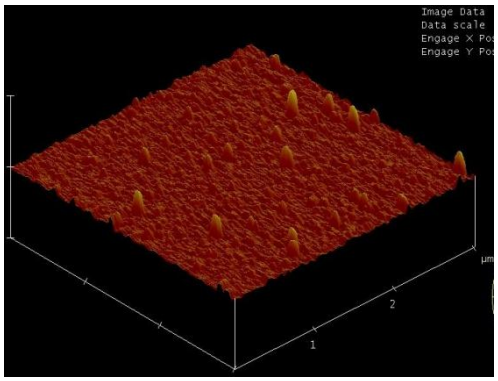


Fig.7.4 XRD 測定結果

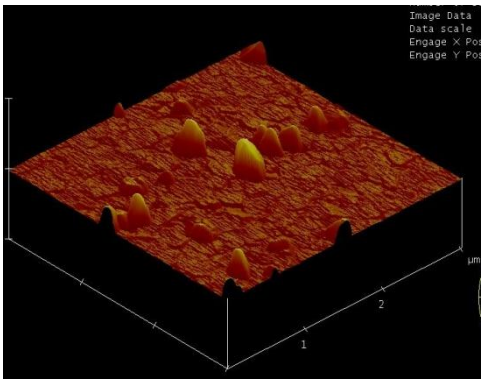
Fig.7.4 に Si 基板(100)上に蒸着した Bi 薄膜の XRD 測定結果を示す。測定した Bi 薄膜の膜厚は 60 nm である。2θ ＝69.5° に一番強いピークが観測されたが、これは基板に用いた Si(100)のピークである。Bi に関係したピークでは 2θ ＝22.5° に Bi(003)面、2θ ＝46.1° に Bi(006)面、2θ ＝71.9° に Bi(009)面のピークが観測された。この結果から、Bi は基板表面から垂直に c 軸配向しているということが言える。また、結晶系は菱面体晶(Rhombohedral)であると観測された。この結果の再現性を確かめるため、違う試料（Bi 膜厚 50 nm）でも XRD 測定を行ったが、Fig.7.4 と同じ結果が得られた。このことから、再現性が確認でき、Bi は c 軸配向の菱面体晶であると言える。

7-4. 膜厚の違いによる AFM 観測結果

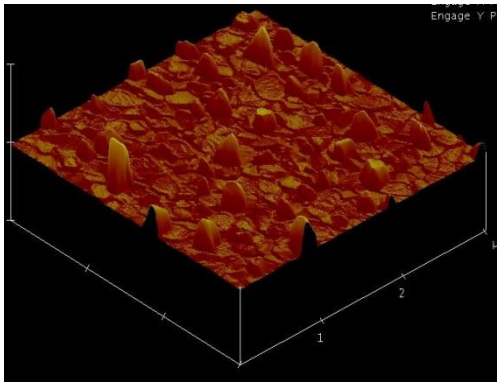
第 5 章では膜厚 10 nm、20 nm、30 nm、40 nm、50 nm の Bi 薄膜の表面ラフネスを表す rms 値を示したが、表面モフォロジーは 20 nm の結果のみ示したものであったため、ここで 20 nm 以外の各膜厚の表面モフォロジーを示す。



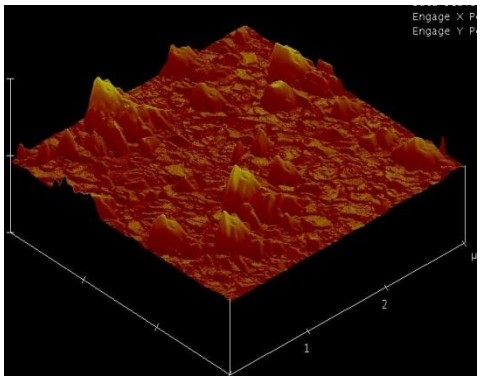
(a) 10 nm



(b) 30 nm



(c) 40 nm



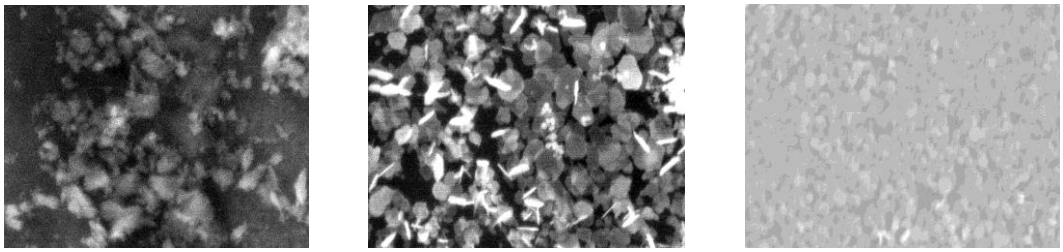
(d) 50 nm

Fig.7.5 膜厚の違いによる表面モフォロジー結果

Fig.7.5 を見ると、膜厚が増えるにつれ rms 値に比例して表面モフォロジーのラフネスも際立って目立ってくる様子がわかる。膜厚が 10 nm では rms 値が 2.958 nm と比較的低く、表面モフォロジーからも均一性のある Bi 薄膜が作製できていることが確認できる。しかし、膜厚 50 nm では rms 値が 25.788 nm と比較的高く、表面モフォロジーの結果でも表面のラフネスが際立って見え、均一性のある薄膜が作製できなかったと言える。そのため、SE 測定結果の誘電率の結果にも影響を与えていると考えられる。

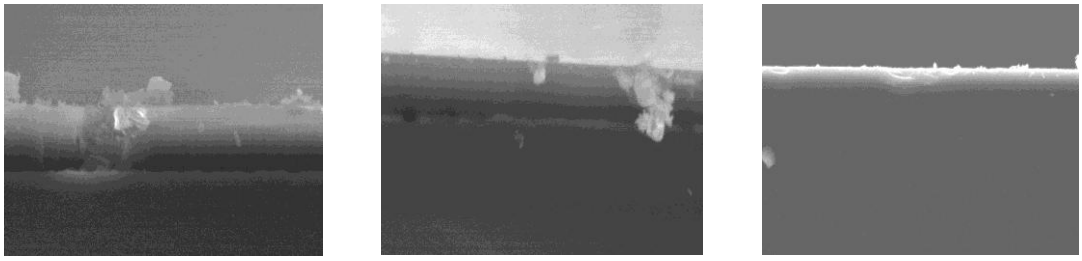
7-5. SEM 観測結果

第５章では Si 基板上に堆積した Bi 薄膜をエッチングし、発光が確認できた試料の光学顕微鏡観測結果を示したが、ここでは発光が確認できた試料に対する SEM 観測結果を示す。SEM では試料の表面の様子と、試料の断面の様子を観測した。



(a) Si (photo etching)　(b) Bi (photo etching)　(c) Bi (stain etching)

Fig.7.6 SEM 観測結果（試料表面）



(a) Si (photo etching)　(b) Bi (photo etching)　(c) Bi (stain etching)

Fig.7.7 SEM 観測結果（試料断面）

Fig.7.6 に発光した試料表面、Fig.7.7 に試料断面の SEM 観測結果を示す。倍率は全て 10000 倍で観測した。

Fig.7.6 の(a)は少し分かりづらいが、Si 基板をゼロバイアスフォトエッチングした観測結果である。全体的に凹凸が目立ち、多孔質となっている様子が確認できる。(b)は Bi 薄膜が堆積している Si 基板をゼロバイアスフォトエッチングした観測結果である。こちらは(a)よりも多孔質となっている様子が分かりやすく現れる結果となった。(c)は Bi 薄膜が堆積している Si 基板をステインエッチングした観測結果である。(b)程ではないが、表面が削られ多孔質となっている様子が確認できた。また(b)と(c)ではエッチングの方法は違うが、孔の大きさや形等、類似するてんも観測することが出来た。両者の共通点は基板に Bi 薄膜が堆積しているということであるので、このことから、エッチング後も Bi は Si 基板上に残り、発光に影響を与えたということがわかる。

Fig.7.7 の図を見ると、(a)、(b)では多孔質の層と見られるものが観測されたのに対し、(c)

ではそれが観測されなかった。これはやはりゼロバイアスフォトエッチングに比べ、ステインエッチングでは試料表面を削る力が弱かったということがわかる。これは Fig.7.6 の(c)でも同様のことが言える。そのため、今後はエッチング条件である溶液の濃度やエッチング時間等を再思考し、結果を比較していくことが重要である。

【参考文献】

1) キャノンオプトロン株式会社 Company profile

謝辞

本研究を進めるにあたり、研究内容はもちろんのこと、社会に対する気構え、研究者としての心構え等、寛容に御指導、御鞭撻をうけ賜りました安達 定雄教授に心より感謝いたします。

装置の使用法や注意点等、研究における助言を多くくださった宮崎 卓幸准教授に心より感謝いたします。

実験の方法や、データ解析等、数多くの助言をくださった中村 俊博助教に心より感謝致します。

私たちが日々実験を行えるように、装置のメンテナンスや実験で使う資材の作製など、陰で支えていただいた尾池弘美技官に心より感謝致します。

研究の基本知識や実験方法等をわかりやすく指導してくださった竹内　勝起氏に心より感謝いたします。

最後に、同じ研究室で互いに支え合った、安達研究室、宮崎研究室の学生に深く感謝致します。